

541, 442

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
5. August 2004 (05.08.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/065402 A1(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C07H 17/08**,
C12P 19/62, C07D 407/1227511 (US). **EBERZ, Günther** [DE/DE]; Heiderhof 15,
51519 Odenthal (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/000058

(74) **Gemeinsamer Vertreter: BAYER CROPSCIENCE
AKTIENGESellschaft**; Law and Patents, Patents
and Licensing, Kaiser-Wilhelm-Allee, 51368 Leverkusen
(DE).(22) Internationales Anmeldedatum:
8. Januar 2004 (08.01.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
103 01 519.1 17. Januar 2003 (17.01.2003) DE(81) **Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart):** AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,
ZW.(71) **Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): BAYER CROPSCIENCE AKTIENGESellschaft** [DE/DE]; Alfred-Nobel-Str. 50, 40789
Monheim (DE). **MALSAM, Olga** [DE/DE]; Berghoven-
erstr. 67, 53227 Bonn (DE).(84) **Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart):** ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT,
RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).(72) **Erfinder; und**(75) **Erfinder/Anmelder (nur für US): LÖSEL, Peter**
[GB/DE]; Lohrstr. 90a, 51371 Leverkusen-Hitdorf (DE).
BECK, Michael, E. [DE/DE]; Am Hang 34, 40789
Monheim (DE). **EBBINGHAUS-KINTSCHER, Ul-
rich** [DE/DE]; Wittbrauckerstr. 122, 44287 Dortmund
(DE). **VELTEN, Robert** [DE/DE]; Hahnenweg 2, 51061
Köln (DE). **JESCHKE, Peter** [DE/DE]; Kalmüntener
Str. 44a, 51467 Bergisch Gladbach (DE). **MÖHRLE,
Volker** [DE/DE]; Merheimerstr. 312C, 50733 Köln (DE).
FRÖDE, Rita [DE/US]; 220 Ravenstone Dr., Cary, NC**Veröffentlicht:**

— mit internationalem Recherchenbericht

*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.*(54) **Title: 9-KETOSPINOSYN DERIVATIVES**(54) **Bezeichnung: 9-KETOSPINOSYN-DERIVATE**(57) **Abstract:** The invention relates to derivatives of 9-ketospinosyn derivatives, which are substituted in the C-9 position by a radical =N-(O, NH or NR_x)-R_y, to a method for the production thereof, and to their use for controlling animal pests.(57) **Zusammenfassung:** Die vorliegende Erfindung betrifft Derivate von 9-Ketospinosynen, die in C-9-Position mit einem Rest =N-(O, NH oder NR_x)-R_y substituiert sind, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen.

WO 2004/065402 A1

9-Ketospinosyn-Derivate

Die vorliegende Erfindung betrifft Derivate von 9-Ketospinosynen, die in C-9-
5 Position mit einem Rest $=N-(O, NH \text{ oder } NR_x)-R_y$ substituiert sind, Verfahren zu
ihrer Herstellung und ihre Verwendung zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen.

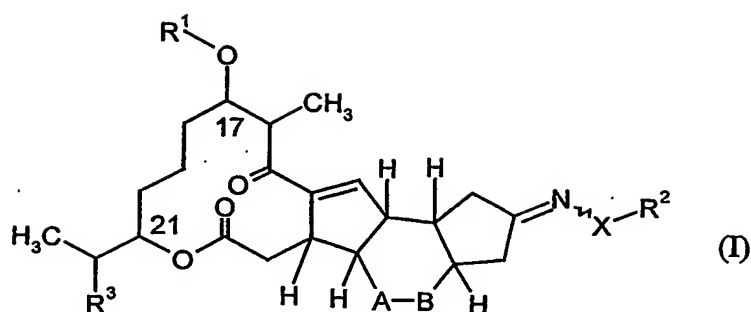
Bei den Spinosynen handelt es sich um bekannte Verbindungen. Spinosyne sind
10 Fermentationsprodukte, die von Kulturen des Actinomyceten *Saccharopolyspora*
spinos hergestellt werden.

Synthetische Ansätze zur Herstellung von Spinosyn-Derivaten wurden von
Martynow, J. G. und Kirst, H. A. in J. Org. Chem. 1994, 59, 1548 beschrieben. In
dieser Publikation wird das 9,17-Diketon des Spinosyn-Aglykons sowie das 17-Keto-
15 Derivat des Spinosyn-Aglykons erwähnt. Das Spinosyn-17-Pseudoaglykon und
Spinosyn-9-Pseudoaglykon sind in WO 97/00265 und US-A 6,001,981 offenbart.
Darin wird die Herstellung weiterer Derivate beschrieben, die durch semisynthetische
Verfahren ausgehend von natürlichen Produkten erhältlich sind. Das Spinosyn-9-
Pseudoaglykon-Derivat, das an der Position C-9 zum Keton oxidiert ist, ist
20 beispielsweise bekannt als insektizide Verbindung, die durch chemische
Derivatisierung erzeugt wurde (vgl. WO 97/00265 und US-A 6,001,981).

Es ist die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, neue Derivate von 9-Ketospinosynen
bereitzustellen. Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die
25 Bereitstellung von Verfahren, die für die Herstellung dieser Derivate geeignet sind.

Die vorliegende Erfindung betrifft Verbindungen der allgemeinen Formel (I)

- 2 -



und deren Salze, in welcher

X für O, NH oder NR⁴ steht,

5

R¹ für Wasserstoff oder für einen Amino-Zucker steht,

R² für Wasserstoff oder für gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Cycloalkyl, Arylalkyl, Hetarylalkyl, Aryl oder Hetaryl steht, oder, wenn X für NH oder NR⁴ steht, für CO-R' oder CS-R' steht,

10

worin

R' für Amino, für gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkylamino, Dialkylamino, Aryl, Arylamino, Hetarylamino, Arylalkyl, Hetaryl oder Hetarylalkyl steht,

15

R³ für Wasserstoff oder Hydroxy steht,

R⁴ für gegebenenfalls substituiertes Alkyl steht oder mit R² einen 3-, 4-, 5-, 6-, 7- oder 8-gliedrigen Ring bildet, der durch ein oder mehrere Heteroatom(e) wie O, S, SO, SO₂, NH oder NR⁵ unterbrochen sein kann und gegebenenfalls substituiert ist,

20

- 3 -

R⁵ für gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Cycloalkyl, Arylalkyl, Hetarylalkyl, Aryl oder Hetaryl steht, und

5 A-B für eine der folgenden Gruppen steht: -HC=CH-, -HC=C(CH₃)-, -H₂C-CH₂- oder -H₂C-CH(CH₃)-.
5

Bevorzugte Substituenten bzw. Bereiche der in den oben oder nachstehend erwähnten Formeln aufgeführten Reste werden im Folgenden erläutert.

10 Gegebenenfalls substituiertes Alkyl allein oder als Bestandteil eines Restes in den allgemeinen Formeln bedeutet geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit vorzugsweise 1 bis 6, insbesondere 1 bis 4 Kohlenstoffatomen. Beispielfhaft seien
gegebenenfalls substituiertes Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl, sec-Butyl, tert-Butyl, Pentyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 1,2-
15 Dimethylbutyl, 1,1-Dimethylpropyl, 2,2-Dimethylpropyl, 1-Ethoxypropyl, Hexyl, 1-Methylpentyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 1,1-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpropyl, 1,2,2-Trimethylpropyl, 1-Ethylbutyl und 2-Ethylbutyl genannt. Vorzugsweise seien Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl, sec-Butyl und tert-Butyl genannt.
20

Gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl allein oder als Bestandteil eines Restes in den allgemeinen Formeln bedeutet mono-, bi- und tricyclisches Cycloalkyl, vorzugsweise mit 3 bis 10, insbesondere mit 3, 5 oder 7 Kohlenstoffatomen.
25 Beispielfhaft seien gegebenenfalls substituiertes Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cycloooktyl, Bicyclo[2.2.1]heptyl, Bicyclo[2.2.2]octyl und Adamantyl genannt.

Gegebenenfalls substituiertes Arylalkyl in den allgemeinen Formeln bedeutet
30 vorzugsweise gegebenenfalls im Arylteil und/oder Alkylteil substituiertes Arylalkyl mit einem Arylteil wie nachstehend definiert und vorzugsweise 1 bis 4, insbesondere

1 oder 2 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, wobei der Alkylteil geradkettig oder verzweigt sein kann. Beispielfhaft und vorzugsweise seien gegebenfalls substituiertes Benzyl und Phenylethyl genannt.

5 Gegebenenfalls substituiertes Hetarylalkyl in den allgemeinen Formeln bedeutet vorzugsweise gegebenfalls im Hetarylteil und/oder Alkylteil substituiertes Hetarylalkyl mit einem Hetarylteil wie nachstehend definiert und vorzugsweise 1 bis 4, insbesondere 1 oder 2 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, wobei der Alkylteil geradkettig oder verzweigt sein kann.

10

Gegebenenfalls substituiertes Aryl allein oder als Bestandteil eines Restes in den allgemeinen Formeln bedeutet beispielsweise einen ein-, zwei- oder mehrkernigen aromatischen Rest wie Phenyl, Naphthyl, Tetrahydronaphthyl, Indanyl, Fluorenyl, vorzugsweise aber Phenyl oder Naphthyl, insbesondere Phenyl.

15

Gegebenenfalls substituiertes Hetaryl allein oder als Bestandteil eines Restes in den allgemeinen Formeln bedeutet 5- bis 7-gliedrige Ringe mit vorzugsweise 1 bis 3, insbesondere 1 oder 2 gleichen oder verschiedenen Heteroaromaten. Als Heteroatome in den Heteroaromaten stehen Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff. Beispielfhaft und vorzugsweise seien gegebenfalls substituiertes Furyl, Thienyl, Pyrazolyl, Imidazolyl, 1,2,4- und 1,2,4-Triazolyl, Isoxazolyl, Thiazolyl, Isothiazolyl, 1,2,3-, 1,3,4-, 1,2,4- und 1,2,5-Oxadiazolyl, Azepinyl, Pyrrolyl, Pyridyl, Piperazinyl, Pyridazinyl, Pyrimidinyl, Pyrazinyl, 1,3,5-, 1,2,4- und 1,2,3-Triazinyl, 1,2,4-, 1,3,2-, 1,3,6- und 1,2,6-Oxazinyl, Oxepinyl, Thiepinyl und 1,2,4-Diazepinyl genannt.

25

Die gegebenenfalls substituierten Reste der allgemeinen Formeln können einen oder mehrere, vorzugsweise 1 bis 3, insbesondere 1 bis 2 gleiche oder verschiedene Substituenten tragen. Als Substituenten seien beispielhaft und vorzugsweise aufgeführt:

30

Alkyl mit vorzugsweise 1 bis 4, insbesondere 1 bis 2 Kohlenstoffatomen, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl, sec-Butyl und tert-Butyl;

Alkoxy mit vorzugsweise 1 bis 4, insbesondere 1 bis 2 Kohlenstoffatomen, wie Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, Isopropoxy, n-Butoxy, Isobutoxy, sec-Butoxy und tert-Butoxy; Alkylthio mit vorzugsweise 1 bis 4, insbesondere 1 bis 2 Kohlenstoffatomen, wie Methylthio, Ethylthio, n-Propylthio, Isopropylthio, n-Butylthio, Isobutylthio, sec-Butylthio und tert-Butylthio; Halogenalkyl mit vorzugsweise 1 bis 4, insbesondere 1 bis 2 Kohlenstoffatomen und vorzugsweise 1 bis 4, insbesondere 1 bis 3 Halogenatomen, wobei die Halogenatome gleich oder verschieden sind und als Halogenatome, vorzugsweise Fluor, Chlor, Brom oder Iod, insbesondere Fluor oder Chlor stehen, wie Difluormethyl, Trifluormethyl, Trichlormethyl; Hydroxy, Halogen, vorzugsweise Fluor, Chlor, Brom und Iod, insbesondere Fluor und Chlor; Cyan; Nitro; Amino; Monoalkyl- und Dialkylamino mit vorzugsweise 1 bis 4, insbesondere 1 oder 2 Kohlenstoffatome je Alkylgruppe, wie Methylamino, Methylethylamino, Dimethylamino, n-Propylamino, Isopropylamino, Methyl-n-butylamino; Alkyl-carbonylreste wie Methylcarbonyl, Alkoxy-carbonyl mit vorzugsweise 2 bis 4, insbesondere 2 bis 3 Kohlenstoffatomen wie Methoxycarbonyl und Ethoxycarbonyl; Alkylsulfinyl mit 1 bis 4; insbesondere 1 bis 2 Kohlenstoffatomen; Halogensulfinyl mit 1 bis 4, insbesondere 1 bis 2 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Halogenatomen wie Trifluormethylsulfinyl; Sulfonyl ($-\text{SO}_2\text{-OH}$); Alkylsulfonyl mit vorzugsweise 1 bis 4, insbesondere 1 oder 2 Kohlenstoffatomen, wie Methylsulfonyl und Ethylsulfonyl oder Halogenalkylsulfonyl mit 1 bis 4, insbesondere 1 bis 2 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Halogenatomen wie Trifluormethansulfonyl.

Als geeignete cyclische Aminogruppen kommen heteroaromatische oder aliphatische Ringsysteme mit einem oder mehreren Stickstoffatomen als Heteroatom in Frage, bei denen die Heterocyclen gesättigt oder ungesättigt, ein Ringsystem oder mehrere kondensierte Ringsysteme sein können, und gegebenenfalls weitere Heteroatome wie Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel usw. enthalten. Außerdem können cyclische Aminogruppen auch einen Spiroring oder ein verbrücktes Ringsystem bedeuten. Die Anzahl der Atome, die cyclische Aminogruppen bilden, ist nicht beschränkt, beispielsweise bestehen sie im Falle eines Einringsystems aus 3 bis 8 Atomen und im Falle eines Dreiringsystems aus 7 bis 11 Atomen.

Beispielhaft für cyclische Aminogruppen seien gesättigte und ungesättigte monocyclische Ringsysteme mit einem Stickstoffatom als Heteroatom wie 1-Azetidinyl, Pyrrolidino, 2-Pyrrolin-1-yl, 1-Pyrrolyl, Piperidino, 1,4-dihydropyridin-1-yl, 1,2,5,6-Tetrahydropyridin-1-yl, Homopiperidino genannt; beispielhaft für cyclische Aminogruppen seien gesättigte und ungesättigte monocyclische Ringsysteme mit zwei oder mehreren Stickstoffatomen als Heteroatome wie 1-Imidazolidinyl, 1-Imidazolyl, 1-Pyrazolyl, 1-Triazolyl, 1-Tetrazolyl, 1-Piperazinyl, 1-Homopiperazinyl, 1,2-Dihydropyridazin-1-yl, 1,2-Dihydropyrimidin-1-yl, Perhydropyrimidin-1-yl und 1,4-Diazacycloheptan-1-yl genannt; beispielhaft für cyclische Aminogruppen seien gesättigte und ungesättigte monocyclische Ringsysteme mit einem bis drei Stickstoffatomen und einem bis zwei Sauerstoffatomen als Heteroatome wie Oxazolin-3-yl, Isoxazolin-2-yl, Morpholino oder 2,6-Dimethylmorpholino genannt; beispielhaft für cyclische Aminogruppen seien gesättigte und ungesättigte monocyclische Ringsysteme mit einem bis drei Stickstoffatomen und einem bis zwei Schwefelatomen als Heteroatome genannt, beispielhaft für cyclische Aminogruppen seien gesättigte und ungesättigte kondensierte cyclische Ringsysteme wie Indol-1-yl, 1,2-Dihydro-benzimidazol-1-yl, Perhydropyrrolo[1,2]pyrazin-2-yl genannt; beispielhaft für cyclische Aminogruppen seien spirocyclische Ringsysteme wie das 2-Azaspiro[4,5]-decan-2-yl genannt; beispielhaft für cyclische Aminogruppen seien verbrückte heterocyclische Ringsysteme wie das 2-Azabicyclo[2,2,1]heptan-7-yl genannt.

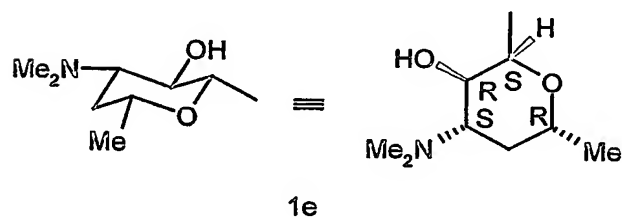
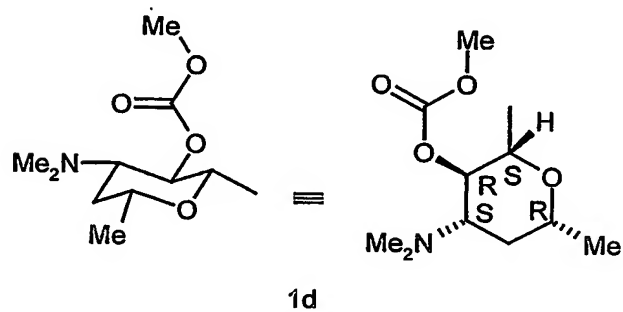
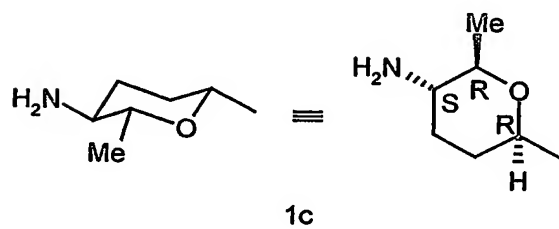
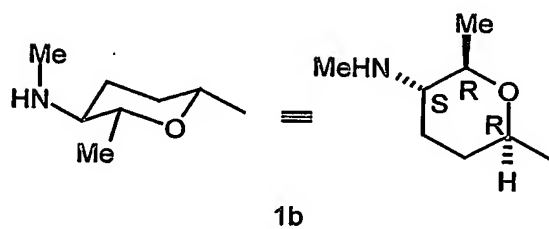
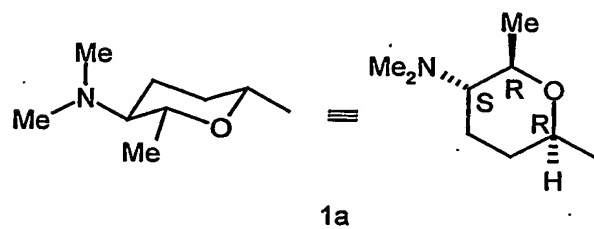
Die erfindungsgemäßen Verbindungen sind durch die Formel (I) allgemein definiert.

Bevorzugte Substituenten bzw. Bereiche der in den oben und nachstehend erwähnten Formeln aufgeführten Reste werden im Folgenden erläutert.

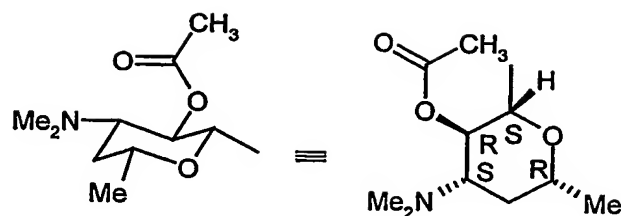
X steht bevorzugt für O, NH oder NMe.

- 7 -

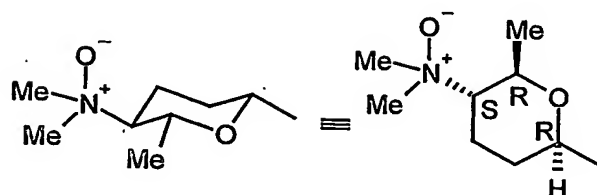
R¹ steht bevorzugt für Wasserstoff oder für einen Amino-Zucker der Formel 1a bis 1g



- 8 -



1f



1g

R^2 steht bevorzugt für gegebenenfalls substituiertes Aryl- C_1 - C_3 -alkyl, insbesondere für Benzyl, 1-Phenyl-ethyl, 2-Phenyl-ethyl, 3-Phenyl-propyl, 2-Phenyl-propyl, 2-Phenyl-isopropyl, 1-Methyl-2-phenyl-ethyl, Hetaryl- C_1 - C_3 -alkyl, Hetarylmethyl, 1-Hetaryl-ethyl, 2-Hetaryl-ethyl, 3-Hetaryl-propyl, 2-Hetaryl-propyl, 2-Hetaryl-isopropyl, 1-Methyl-2-hetaryl-ethyl, wobei die Substituenten ausgewählt sein können aus der Reihe Wasserstoff, geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit bis zu 4 Kohlenstoffatomen, insbesondere Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, sec-Butyl, tert-Butyl, Halogenalkyl mit bis zu 2 Kohlenstoffatomen, insbesondere Trifluormethyl, Difluorchlormethyl, Pentafluorethyl, Alkenyl mit bis zu 3 Kohlenstoffatomen, cyclisches Alkyl mit bis zu 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Hydroxy, Halogen, insbesondere Brom, Chlor, Fluor oder Iod, Alkoxy, insbesondere Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isopropoxy, Butoxy, Isobutoxy, sec-Butoxy, tert-Butoxy, Cycloalkoxy, insbesondere Cyclopropyloxy, Alkenyloxy, insbesondere Allyloxy, Dioxoalkylen, insbesondere Dioxomethylen, Halogenalkoxy, insbesondere Trifluormethoxy, Alkylthio, insbesondere Methylthio, Halogenalkylthio, insbesondere Trifluormethylthio, Alkylsulfonyl, insbesondere Methylsulfonyl, Halogenalkylsulfonyl, insbesondere Trifluormethylsulfonyl, Hetarylsulfonyl, insbesondere N-Morpholinosulfonyl oder N-Pyra-

zolylsulfonyl, Nitro, Amino, eine geeignete cyclische Aminogruppe, insbesondere N-Pyrrolidino, N-Piperidino, N-Morpholino, N-(2,6-Dimethylmorpholino), N-Methyl-piperazino, N-Thiomorpholino oder N-Dioxothiomorpholino, Alkylamino, insbesondere Methylamino, Ethylamino, Propylamino, Isopropylamino, Butylamino, sec-Butylamino, Isobutylamino, tert-Butylamino, Alkylenamino, insbesondere Propylenamino, Dialkylamino, insbesondere Dimethylamino, Diethylamino, Carboxyl, Carbamoyl, Cyano, Alkoxycarbonyl, insbesondere Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Propyloxycarbonyl, Isopropyloxycarbonyl, Butyloxycarbonyl, sec-Butyloxycarbonyl, Isobutyloxycarbonyl, tert-Butyloxycarbonyl, Alkylenoxycarbonyl, insbesondere Propylenoxycarbonyl, N-Alkoxycarbonyl-amino, insbesondere N-Methoxycarbonylamino, N-Ethoxycarbonylamino, N-Propyloxycarbonylamino, N-Isopropyloxycarbonyl-amino, N-Butyloxycarbonyl-amino, N-sec-Butyloxycarbonylamino, N-Isobutyloxycarbonylamino, N-tert-Butyloxycarbonylamino, Cyanoalkylencarbonylamino, insbesondere Cyanomethylencarbonylamino, Cyanoethylen-carbonylamino, N-Alkylenoxycarbonylamino, insbesondere N-Propylenoxycarbonylamino, N-Alkylsulfonylamino, insbesondere N-Methylsulfonyl-amino, N-Ethylsulfonylamino, N-Propylsulfonylamino, N-Isopropylsulfonyl-amino, N-Butylsulfonylamino, N-sec-Butylsulfonylamino, N-Isobutylsulfonyl-amino, N-tert-Butylsulfonylamino, N-Alkylensulfonylamino, insbesondere N-Propylensulfonylamino, gegebenenfalls substituiertes Arylsulfonylamino, insbesondere 4-Trifluormethyl-phenylsulfonylamino, N-Alkoxycarbonyl-N-alkyl-amino, insbesondere N-Methoxycarbonyl-N-methyl-amino, N-Methoxy-carbonyl-N-ethyl-amino, N-Ethoxycarbonyl-N-methyl-amino, N-Ethoxycarbonyl-N-ethyl-amino, N-Propyloxycarbonyl-N-methyl-amino, N-Propyloxycarbonyl-N-ethyl-amino, N-Isopropyloxycarbonyl-N-methyl-amino, N-Isopropyl-oxycarbonyl-N-ethyl-amino, N-Butyloxycarbonyl-N-methyl-amino, N-Butyloxy-carbonyl-N-ethyl-amino, N-sec-Butyloxycarbonyl-N-methyl-amino, N-sec-Butyloxycarbonyl-N-ethyl-amino, N-Isobutyloxy-carbonyl-N-methyl-amino, N-Isobutyloxycarbonyl-N-ethyl-amino, N-tert-Butyloxycarbonyl-N-methyl-amino, N-tert-Butyloxycarbonyl-N-methyl-

amino, N-Alkylenoxycarbonyl-N-alkyl-amino, insbesondere N-Propylenoxycarbonyl-N-methylamino, N-Propylenoxycarbonyl-N-methyl-amino, N-Alkylcarbonyl-N-alkylamino, insbesondere N-Methylcarbonyl-N-methyl-amino, N-Methyl-carbonyl-N-ethyl-amino, N-Ethyl-carbonyl-N-methyl-amino, N-Ethylcarbonyl-N-ethyl-amino, N-Cycloalkylcarbonylamino, insbesondere N-Cyclopropyl-carbonylamino, N-1-Methylcycloprop-1-yl-carbonyl-N-amino, N-Cyclobutyl-amino, N-Alkoxy-carbonyl-N-alkylsulfonyl-amino, insbesondere N-Methoxy-carbonyl-N-methylsulfonyl-amino, N-Methoxycarbonyl-N-ethyl-sulfonylamino, N-Ethoxy-carbonyl-N-methylsulfonyl-amino, N-Ethoxy-carbonyl-N-ethyl-sulfonylamino, N-Propyloxy-carbonyl-N-methylsulfonyl-amino, N-Propyloxy-carbonyl-N-ethylsulfonyl-amino, N-Isopropyloxy-carbonyl-N-methylsulfonyl-amino, N-Isopropyloxy-carbonyl-N-ethylsulfonylamino, N-Butyloxy-carbonyl-N-methylsulfonyl-amino, N-Butyloxy-carbonyl-N-ethyl-sulfonylamino, N-sec-Butyloxy-carbonyl-N-methylsulfonyl-amino, N-sec-Butyloxy-carbonyl-N-ethyl-sulfonyl-amino, N-Isobutyloxy-carbonyl-N-methyl-sulfonyl-amino, N-Isobutyloxy-carbonyl-N-ethylsulfonyl-amino, N-tert-Butyloxy-carbonyl-N-methyl-sulfonylamino, N-tert-Butyloxy-carbonyl-N-methylsulfonyl-amino, N-Alkylen-oxycarbonyl-N-alkylsulfonyl-amino, insbesondere N-Propylenoxycarbonyl-N-methylsulfonyl-amino, N-Propylenoxycarbonyl-N-methylsulfonyl-amino, N-Alkylcarbonyl-N-alkylsulfonyl-amino, insbesondere N-Methylcarbonyl-N-methylsulfonyl-amino, N-Methylcarbonyl-N-ethylsulfonyl-amino, N-Ethyl-carbonyl-N-methylsulfonyl-amino, N-Ethylcarbonyl-N-ethyl-sulfonylamino, N-Cycloalkylcarbonyl-N-alkylsulfonyl-amino, insbesondere N-Cyclopropyl-carbonyl-N-methylsulfonyl-amino, N-1-Methylcycloprop-1-yl-carbonyl-N-methylsulfonylamino, N-Cyclobutyl-N-methylsulfonylamino, Alkylaminocarbonylamino, insbesondere N-Methylaminocarbonylamino, N-Ethylamino-carbonylamino, N,N-Dialkylaminocarbonylamino, insbesondere N,N-dimethylaminocarbonylamino, N-Alkylaminosulfonylamino, insbesondere N-Methylaminosulfonylamino, N,N-Dialkylaminosulfonylamino, insbesondere N,N-Dimethylaminosulfonylamino.

Wenn X für NH oder NMe steht, steht

R^2 weiterhin bevorzugt für CO- R' oder CS- R' ,

5 worin

R' für Amino, für gegebenenfalls substituiertes C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkylamino, Di-C₁-C₄-alkylamino, Aryl, Arylamino, Het-arylamino, Aryl-C₁-C₃-alkyl, Hetaryl oder Hetaryl-C₁-C₃-alkyl steht.

10

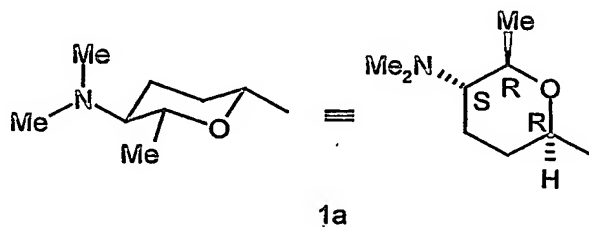
R^4 steht bevorzugt für gegebenenfalls substituiertes C₁-C₄-Alkyl oder bildet mit R^2 bevorzugt einen 6-gliedrigen Ring, der durch O, S oder NR⁵ unterbrochen sein kann und gegebenenfalls substituiert ist.

15

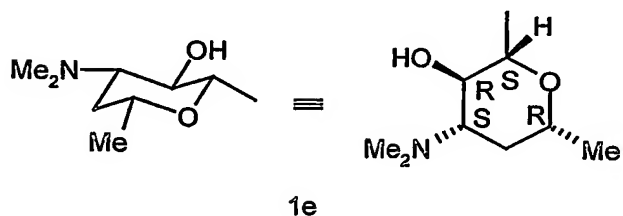
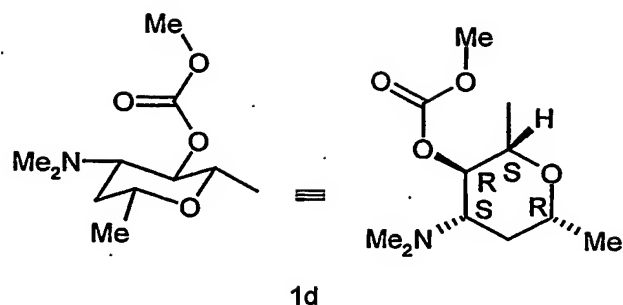
R^5 steht bevorzugt für gegebenenfalls substituiertes C₁-C₄-Alkyl.

X steht besonders bevorzugt für O oder NH.

20 R^1 steht besonders bevorzugt für Wasserstoff oder für einen Amino-Zucker der Formel 1a, 1d oder 1e



- 12 -



R^2 steht besonders bevorzugt für Aryl- C_1 - C_3 -alkyl, insbesondere für Benzyl, 1-Phenyl-ethyl, Hetaryl- C_1 - C_3 -alkyl, Hetarylmethyl, insbesondere Pyridylmethyl, Pyrimidylmethyl, Pyridazinylmethyl, Pyrazylmethyl, Furylmethyl, Thiazolylmethyl, Pyrazolylmethyl, Oxazolylmethyl, Isoxazolylmethyl, Thiazolylmethyl, Imidazolylmethyl, Triazolylmethyl, Tetrazolylmethyl, Dihydro-dioxazinylmethyl, 1-Hetaryl-ethyl, insbesondere 1-Pyridylethyl, 1-Pyrimidylethyl, 1-Pyridazinylethyl, 1-Pyrazylethyl, 1-Furylethyl, 1-Thiazolylethyl, 1-Pyrazolylethyl, 1-Oxazolylethyl, 1-Isoxazolylethyl, 1-Thiazolylethyl, 1-Imidazolylethyl, 1-Triazolylethyl, 1-Tetrazolylethyl, 1-Dihydro-dioxazinylethyl, die jeweils gegebenenfalls durch Reste aus der Reihe Wasserstoff, geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit bis zu 4 Kohlenstoffatomen, insbesondere Methyl, Ethyl, Propyl, tert-Butyl, Halogenalkyl, insbesondere Trifluormethyl, Hydroxy, Halogen, insbesondere Brom, Chlor, Fluor oder Iod, Alkoxy, insbesondere Methoxy, Ethoxy, tert-Butoxy, Halogenalkoxy, insbesondere Trifluormethoxy, Alkylthio, insbesondere Methylthio, Halogenalkylthio, insbesondere Trifluormethylthio, Alkylsulfonyl, insbesondere Methylsulfonyl, Halogenalkylsulfonyl, insbesondere Trifluormethylsulfonyl, Nitro, Amino, Alkylamino, insbesondere Methylamino, Ethylamino, N-Alkoxycarbonylamino, insbesondere N-Methoxycarb-

5 onylamino, N-Ethoxycarbonylamino, N-Propyloxycarbonylamino, N-Isopropylloxycarbonyl-amino, N-Butyloxycarbonylamino, N-sec-Butyloxycarbonylamino, N-Isobutyloxycarbonylamino, N-tert-Butyloxycarbonylamino, N-Alkylloxycarbonyl-amino, insbesondere N-Propylenoxycarbonylamino, N-Alkylsulfonylamino, insbesondere N-Methylsulfonylamino, N-Ethylsulfonylamino, N-Propyl-sulfonylamino, N-Isopropylsulfonylamino, N-Butylsulfonylamino, N-sec-Butylsulfonylamino, N-Isobutylsulfonyl-amino, N-tert-Butylsulfonylamino, N- N-Alkoxycarbonyl-N-alkyl-amino, insbesondere N-Methoxycarbonyl-N-methyl-amino, N-Methoxy-carbonyl-N-ethyl-amino, N-Ethoxycarbonyl-N-methyl-amino, N-Ethoxycarbonyl-N-ethyl-amino, N-Propyloxycarbonyl-N-methyl-amino, N-Propyloxycarbonyl-N-ethyl-amino, N-Isopropylloxycarbonyl-N-methyl-amino, N-Isopropyl-oxycarbonyl-N-ethyl-amino, N-Butyloxy-carbonyl-N-methyl-amino, N-Butyloxy-carbonyl-N-ethyl-amino, N-sec-Butyloxycarbonyl-N-methyl-amino, N-sec-Butyloxycarbonyl-N-ethyl-amino, N-Isobutyloxy-carbonyl-N-methyl-amino, N-Isobutyloxy-carbonyl-N-ethyl-amino, N-tert-Butyloxycarbonyl-N-methyl-amino, N-tert-Butyloxycarbonyl-N-methyl-amino, N-Alkylloxycarbonyl-N-alkyl-amino, insbesondere N-Propylenoxycarbonyl-N-methylamino, N-Propylenoxycarbonyl-N-methyl-amino, N-Alkylcarbonyl-N-alkylamino, insbesondere N-Methylcarbonyl-N-methyl-amino, N-Methylcarbonyl-N-ethyl-amino, N-Ethylcarbonyl-N-methyl-amino, N-Ethylcarbonyl-N-ethyl-amino, N-Cycloalkylcarbonylamino, insbesondere N-Cyclopropylcarbonylamino, N-1-Methylcycloprop-1-yl-carbonyl-N-amino, N-Cyclobutylamino, N-Alkoxy-carbonyl-N-alkylsulfonyl-amino, insbesondere N-Methoxycarbonyl-N-methylsulfonylamino, N-Methoxycarbonyl-N-ethyl-sulfonylamino, N-Ethoxy-carbonyl-N-methylsulfonyl-amino, N-Ethoxy-carbonyl-N-ethylsulfonyl-amino, N-Propyloxycarbonyl-N-methyl-sulfonyl-amino, N-Propyloxycarbonyl-N-ethylsulfonyl-amino, N-Isopropylloxycarbonyl-N-methylsulfonyl-amino, N-Isopropyl-oxycarbonyl-N-ethylsulfonyl-amino, N-Butyloxycarbonyl-N-methyl-sulfonyl-amino, N-Butyloxycarbonyl-N-ethyl-sulfonylamino, N-sec-Butyloxy-carbonyl-N-methylsulfonyl-amino, N-sec-Butyloxycarbonyl-N-ethylsulfonyl-

10

15

20

25

30

amino, N-Isobutyloxycarbonyl-N-methyl-sulfonyl-amino, N-Isobutyloxy-
 carbonyl-N-ethylsulfonyl-amino, N-tert-Butyloxy-carbonyl-N-methylsulfonyl-
 amino, N-tert-Butyloxycarbonyl-N-methylsulfonyl-amino, N-Alkylen-oxy-
 carbonyl-N-alkylsulfonyl-amino, insbesondere N-Propylenoxy-carbonyl-N-
 5 methylsulfonyl-amino, N-Propylenoxycarbonyl-N-methylsulfonyl-amino, N-
 Alkylcarbonyl-N-alkylsulfonyl-amino, insbesondere N-Methylcarbonyl-N-
 methylsulfonyl-amino, N-Methylcarbonyl-N-ethylsulfonyl-amino, N-Ethyl-
 carbonyl-N-methylsulfonyl-amino, N-Ethylcarbonyl-N-ethyl-sulfonyl-amino,
 N-Cycloalkylcarbonyl-N-alkylsulfonyl-amino, insbesondere N-Cyclopropyl-
 10 carbonyl-N-methylsulfonyl-amino, N-1-Methylcycloprop-1-yl-carbonyl-N-
 methylsulfonylamino, N-Cyclobutyl-N-methylsulfonylamino, Alkylamino-
 carbonylamino, insbesondere N-Methylaminocarbonylamino, N-Ethyl-amino-
 carbonylamino, N,N-Dialkylaminocarbonylamino, insbesondere N,N-dime-
 thylaminocarbonylamino, N-Alkylaminosulfonylamino, insbesondere N-Me-
 15 thylaminosulfonylamino, N,N-Dialkylaminosulfonylamino, insbesondere
 N,N-Dimethylaminosulfonylamino, substituiert sein können.

Wenn X für NH oder NMe steht, steht

20 R^2 weiterhin besonders bevorzugt für CO- R' oder CS- R' ,

worin

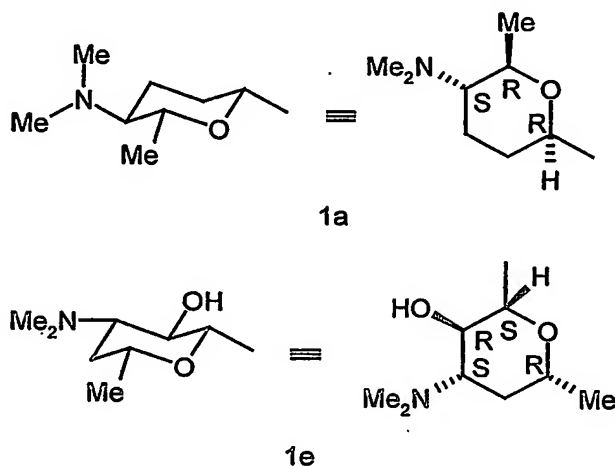
25 R' für Amino, Arylamino, insbesondere Trifluormethoxyphenyl-
 amino, Trifluormethylphenylamino, Chlorphenylamino,
 Hetarylamino, insbesondere Brompyridylamino, Trifluorme-
 thylpyridylamino steht.

X steht ganz besonders bevorzugt für O.

30

- 15 -

R¹ steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff oder für einen Amino-Zucker der Formel 1a oder 1e



5

R² steht ganz besonders bevorzugt für Benzyl, 1-Phenyl-ethyl, Hetarylmethyl, insbesondere Pyridylmethyl, Pyridazinylmethyl, Thiazolylmethyl, Pyrazolylmethyl, Isoxazolylmethyl, Imidazolylmethyl, Dihydro-dioxazinylmethyl, 1-Pyridylethyl, 1-Thiazolylethyl, 1-Dihydro-dioxazinylethyl, die jeweils gegebenenfalls durch Reste aus der Reihe Wasserstoff, Methyl, tert-Butyl, Trifluormethyl, Brom, Chlor, Fluor, Methoxy, Trifluormethoxy, Nitro, Amino, Methylamino, Ethylamino, N-Methoxycarbonylamino, N-Ethoxycarbonylamino, N-Propyloxycarbonylamino, N-Isopropyloxycarbonylamino, N-tert-Butyloxycarbonylamino, N-Propylenoxycarbonylamino, N-Methylsulfonylamino, N-Ethylsulfonylamino, N-Methoxycarbonyl-N-methyl-amino, N-Ethoxycarbonyl-N-methyl-amino, N-Isopropyloxycarbonyl-N-methyl-amino, N-tert-Butyloxycarbonyl-N-methyl-amino, N-Propylenoxy-carbonyl-N-methylamino, N-Cyclopropyl-carbonylamino, N-1-Methylcycloprop-1-yl-carbonyl-N-amino, N-Methoxy-carbonyl-N-methylsulfonylamino, N-Methoxycarbonyl-N-ethyl-sulfonylamino, N-Isobutyloxycarbonyl-N-methylsulfonylamino, N-tert-Butyloxycarbonyl-N-methylsulfonylamino, N-tert-Butyloxycarbonyl-N-methylsulfonylamino, N-Propylenoxycarbonyl-N-methylsulfonylamino, N-Cyclopropylcarbonyl-N-methyl-sulfonylamino, N-

10

15

20

1-Methylcycloprop-1-yl-carbonyl-N-methyl-sulfonyl-amino, N,N-Dialkylaminocarbonylamino, N-Methylaminosulfonylamino, N,N-Dialkylaminosulfonylamino, substituiert sein können.

- 5 A-B steht bevorzugt für eine der folgenden Gruppen steht: -HC=CH- oder -H₂C-CH₂-.

Erfindungsgemäß bevorzugt werden die Verbindungen der Formel (I), in welchen eine Kombination der vorstehend als bevorzugt aufgeführten Bedeutungen vorliegt.

10

Erfindungsgemäß besonders bevorzugt werden die Verbindungen der Formel (I), in welchen eine Kombination der vorstehend als besonders bevorzugt aufgeführten Bedeutungen vorliegt.

- 15 Erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugt werden die Verbindungen der Formel (I), in welchen eine Kombination der vorstehend als ganz besonders bevorzugt aufgeführten Bedeutungen vorliegt.

20 Die erfindungsgemäßen 9-Ketospinosyn-Derivate und deren Säureadditionssalze und Metallkomplexe der allgemeinen Formel (I) besitzen stark ausgeprägte biologische Eigenschaften und sind vor allem zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, insbesondere von Insekten, Spinnentieren und Nematoden, die in der Landwirtschaft, in den Forsten, im Vorrats- und Materialschutz sowie auf dem Hygienesektor vorkommen, geeignet.

25

Die oben aufgeführten allgemeinen oder im Vorzugsbereich aufgeführten Restdefinitionen bzw. Erläuterungen gelten für die Endprodukte und für die Ausgangs- und Zwischenprodukte entsprechend. Diese Reste können untereinander, also auch zwischen den jeweiligen Vorzugsbereichen, beliebig kombiniert werden.

30

Die erfindungsgemäßen 9-Ketospinosyn-Derivate der allgemeinen Formel (I) und deren Salze können in stereoisomeren Formen, die sich entweder wie Bild und Spiegelbild (Enantiomere), oder die sich nicht wie Bild und Spiegelbild (Diastereomere) verhalten, existieren. Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind
5 sowohl die Enantiomeren als auch die Diastereomeren und deren jeweilige Mischungen. Die Racemformen lassen sich ebenso wie die Diastereomeren in bekannter Weise in die Stereoisomeren einheitlichen Bestandteile trennen. Gegebenenfalls lassen sich die Isomere durch an sich bekannte Verfahren ineinander überführen.

10 Vorzugsweise werden jedoch die optisch aktiven, stereoisomeren Formen der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) und deren Salze erfindungsgemäß gebildet und verwendet.

Die Erfindung betrifft daher sowohl die reinen Enantiomeren und Diastereomeren,
15 als auch deren Gemische zum Einsatz als Pflanzenschutzmittel.

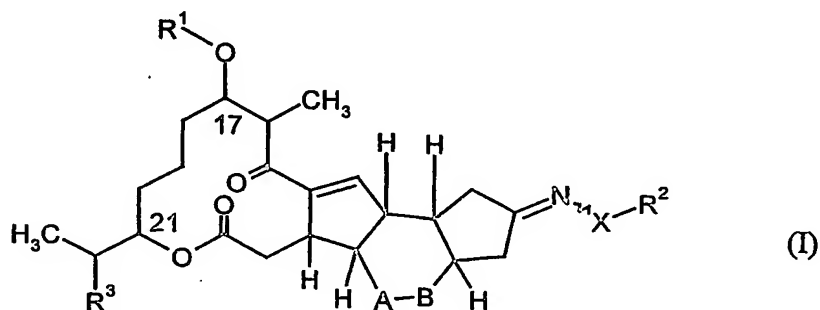
Die erfindungsgemäßen Verbindungen, in welcher R^1 für einen Aminozucker der Formeln 1a bis 1f steht, und/oder R^3 für einen basischen Rest steht, können Salze bilden. Als geeignete Salze der 9-Ketospinosyn-Derivate der allgemeinen Formel (I)
20 können übliche nicht toxische Salze, d. h. Salze mit verschiedenen Basen und Salze mit zugesetzten Säuren, genannt werden. Vorzugsweise sind Salze mit anorganischen Basen, wie Alkalimetallsalze, beispielsweise Natrium-, Kalium- oder Cäsiumsalze, Erdalkalimetallsalze, beispielsweise Calcium- oder Magnesiumsalze, Ammoniumsalze, Salze mit organischen Basen sowie mit anorganischen Aminen, beispielsweise
25 Triethylammonium-, Dicyclohexylammonium-, N,N'-Dibenzylethylendiammonium-, Pyridinium-, Picolinium- oder Ethanolammoniumsalze, Salze mit anorganischen Säuren, beispielsweise Hydrochloride, Hydrobromide, Dihydrosulfate, Trihydrosulfate, oder Phosphate, Salze mit organischen Carbonsäuren oder organischen Sulfosäuren, beispielsweise Formiate, Acetate, Trifluoracetate, Maleate, Tartrate,
30 Methansulfonate, Benzolsulfonate oder para-Toluolsulfonate, Salze mit basischen

Aminosäuren, beispielsweise Arginate, Aspartate oder Glutamate und Ähnliches zu nennen.

Salze werden gemäß den Standardverfahren zur Salzherstellung gebildet. Beispielsweise werden die erfindungsgemäßen Verbindungen mit entsprechenden Säuren neutralisiert, um Säureadditionssalze auszubilden. Repräsentativ verwendbare Säureadditionssalze sind Salze, die sich beispielsweise durch die Reaktion mit anderen anorganischen Säuren, wie beispielsweise Schwefelsäure, Salzsäure, Bromwasserstoffsäure, Phosphorsäure oder organischen Carbonsäuren wie Essigsäure, Trifluoressigsäure, Zitronensäure, Bernsteinsäure, Milchsäure, Ameisensäure, Maleinsäure, Camphersäure, Phthalsäure, Glycolsäure, Glutarsäure, Stearinsäure, Salicylsäure, Sorbinsäure, Zimtsäure, Pikrinsäure, Benzoesäure oder organische Sulfonsäuren wie Methansulfonsäuren und para-Toluolsulfonsäure oder mit basischen Aminosäuren wie Asparaginsäure, Glutaminsäure, Arginin oder Ähnliches bilden.

Beispiele für die neuen erfindungsgemäßen 9-Ketospinosyn-Derivate der allgemeinen Formel (I) sind nachstehend als Gruppen 1 bis 94 aufgeführt:

Gruppe 1



und deren Salze,

Verbindungen der Gruppe 1 entsprechen der allgemeinen Formel (I), in welcher A-B für die Gruppe -HC=CH- steht, R¹ und R³ für Wasserstoff stehen, X für O steht und R² für einen Rest, wie in der folgenden Tabelle 1 aufgelistet, steht:

Tabelle 1

Verb.- Nr.	R ²	Verb.- Nr.	R ²
1	4-NH ₂ -Phenyl-CH ₂ -CH ₂ -	36	4-Boc-NH-Phenyl-CH ₂ -CH ₂ -
2	4-Cpr-CO-NH-Phenyl-CH ₂ -CH ₂ -	37	4-Boc-NMe-Phenyl-CH ₂ -CH ₂ -
3	4-Cpr-CO-NMe-Phenyl-CH ₂ - CH ₂ -	38	3-Boc-NH-Phenyl-CH ₂ -CH ₂ -
4	4-Cpr-CO-NEt-Phenyl-CH ₂ -CH ₂ -	39	3-Boc-NMe-Phenyl-CH ₂ -CH ₂ -
5	3-NH ₂ -Phenyl-CH ₂ -CH ₂ -	40	4-iPrCO-NH-Phenyl-CH ₂ -CH ₂ -
6	3-Cpr-CO-NH-Phenyl-CH ₂ -CH ₂ -	41	4-iPrCO-NMe-Phenyl-CH ₂ - CH ₂ -
7	3-Cpr-CO-NMe-Phenyl-CH ₂ - CH ₂ -	42	2-iPrCO-NH-Phenyl-CH ₂ -CH ₂ -
8	3-Cpr-CO-NEt-Phenyl-CH ₂ -CH ₂ -	43	2-iPrCO-NMe-Phenyl-CH ₂ - CH ₂ -
9	4-MCpr-CO-NH-Phenyl-CH ₂ - CH ₂ -	44	4-MeOOC-NH-Phenyl-CH ₂ - CH ₂ -
10	4-MCpr-CO-NMe-Phenyl-CH ₂ - CH ₂ -	45	4-MeOOC-NMe-Phenyl-CH ₂ - CH ₂ -
11	4-MCpr-CO-NEt-Phenyl-CH ₂ - CH ₂ -	46	4-EtSO ₂ -NH-Phenyl-CH ₂ -CH ₂ -
12	4-Ph-O-phenyl-CH ₂ -CH ₂ -	47	3-EtSO ₂ -NH-Phenyl-CH ₂ -CH ₂ -
13	4-MeSO ₂ -NH-Phenyl-CH ₂ -CH ₂ -	48	4-NH ₂ -Phenyl-CH(Me)-
14	3-MeSO ₂ -NH-Phenyl-CH ₂ -CH ₂ -	49	3-NH ₂ -Phenyl-CH(Me)-
15	2-Chlor-pyrid-5-yl-CH ₂ -	50	4-NH ₂ -Phenyl-CH(Me)-CH ₂ -
16	2-Chlor-pyrid-5-yl-CH ₂ -CH ₂ -	51	3-NH ₂ -Phenyl-CH(Me)-CH ₂ -
17	4-EtSO ₂ -N(COOMe)-Phenyl- CH ₂ -CH ₂ -	52	4-EtSO ₂ -N(COOEt)-Phenyl- CH ₂ -CH ₂ -

Verb.- Nr.	R ²	Verb.- Nr.	R ²
18	4-MeSO ₂ -N(COOtBu)-Phenyl-CH ₂ -CH ₂ -	53	4-MeSO ₂ -N(COOiPr)-Phenyl-CH ₂ -CH ₂ -
19	4-Me ₂ NCO-NH-Phenyl-CH ₂ -CH ₂ -	54	4-Me ₂ NCO-NH-Phenyl-CH ₂ -CH ₂ -
20	4-H ₂ C=CHOCO-NMe-Phenyl-CH ₂ -CH ₂ -	55	4-H ₂ C=CHOCO-NH-Phenyl-CH ₂ -CH ₂ -
21	4-NC-CH ₂ -CS-NH-Phenyl-CH ₂ -CH ₂ -	56	4-NC-CH ₂ -CO-NH-Phenyl-CH ₂ -CH ₂ -
22	4-NC-CH ₂ -CO-NMe-Phenyl-CH ₂ -CH ₂ -	57	4-NC-CH ₂ -CH ₂ -CO-NMe-Phenyl-CH ₂ -CH ₂ -
23	4-Cbu-CO-NH-Phenyl-CH ₂ -CH ₂ -	58	4-Cbu-CO-NMe-Phenyl-CH ₂ -CH ₂ -
24	4-MeNHCO-NH-Phenyl-CH ₂ -CH ₂ -	59	4-MeNHCS-NH-Phenyl-CH ₂ -CH ₂ -
25	4-NC-CH ₂ -CH ₂ -O-CO-NEt-Phenyl-CH ₂ -CH ₂ -	60	4-NC-CH ₂ -CH ₂ -O-CO-NEt-Phenyl-CH ₂ -CH ₂ -
26	3-Br-Pyrid-5-yl-CH ₂ -	61	3-Br-Pyrid-5-yl-CH ₂ -CH ₂ -
27	2-Cl-thiazol-5-yl-CH ₂ -	62	2-Cl-thiazol-5-yl-CHMe-
28	4-Cbu-CO-N(SO ₂ Me)-Phenyl-CH ₂ -CH ₂ -	63	4-Cbu-CO-N(SO ₂ Et)-Phenyl-CH ₂ -CH ₂ -
29	4-Cbu-CO-N(SO ₂ Me)-Phenyl-CH ₂ -CH ₂ -	64	4-Ch _x NHCO-NH-Phenyl-CH ₂ -CH ₂ -
30	4-iPrCO-N(SO ₂ Me)-Phenyl-CH ₂ -CH ₂ -	65	4-iPrCO-N(SO ₂ Et)-Phenyl-CH ₂ -CH ₂ -
31	4-sec-BuCO-NH-Phenyl-CH ₂ -CH ₂ -	66	4-sec-BuCO-NMe-Phenyl-CH ₂ -CH ₂ -
32	4-MCpr-CO-N(SO ₂ Me)-Phenyl-CH ₂ -CH ₂ -	67	4-MCpr-CO-N(SO ₂ Et)-Phenyl-CH ₂ -CH ₂ -

Verb.- Nr.	R ²	Verb.- Nr.	R ²
33	4-MCpr-CO-N(COOMe)-Phenyl- CH ₂ -CH ₂ -	68	4-MCpr-CO-N(SO ₂ iPr)- Phenyl-CH ₂ -CH ₂ -
34	4-MCpr-CO-N(COOiPr)-Phenyl- CH ₂ -CH ₂ -	69	4-MCpr-CO-N(COOPr)- Phenyl-CH ₂ -CH ₂ -
35	2-NH ₂ -pyrid-5-yl-CH ₂ -	70	2-CprNH-pyrid-5-yl-CH ₂ -

Boc = tert-Butyloxycarbonyl, Cpr = Cyclopropyl, Cbu = Cyclobutyl, Chx = Cyclohexyl, MCpr = 1-Methyl-cycloprop-1-yl, Ph = Phenyl

5 **Gruppe 2**

Verbindungen der Gruppe 2 entsprechen der allgemeinen Formel (I), in welcher A-B für die Gruppe -HC=C(CH₃)- steht, R¹ und R³ für Wasserstoff stehen, X für O steht und R² die in Tabelle 1 aufgelisteten Bedeutungen besitzt.

10 **Gruppe 3**

Verbindungen der Gruppe 3 entsprechen der allgemeinen Formel (I), in welcher A-B für die Gruppe -H₂C-CH₂- steht, R¹ und R³ für Wasserstoff stehen, X für O steht und R² die in Tabelle 1 aufgelisteten Bedeutungen besitzt.

15 **Gruppe 4**

Verbindungen der Gruppe 4 entsprechen der allgemeinen Formel (I), in welcher A-B für die Gruppe -H₂C-CH(CH₃)- steht, R¹ und R³ für Wasserstoff stehen, X für O steht und R² die in Tabelle 1 aufgelisteten Bedeutungen besitzt.

Gruppe 5

Verbindungen der Gruppe 5 entsprechen der allgemeinen Formel (I), in welcher A-B für die Gruppe -HC=CH- steht, R¹ für Wasserstoff steht, R³ für Hydroxy steht, X für O steht und R² die in Tabelle 1 aufgelisteten Bedeutungen besitzt.

5

Gruppe 6

Verbindungen der Gruppe 6 entsprechen der allgemeinen Formel (I), in welcher A-B für die Gruppe -HC=C(CH₃)- steht, R¹ für Wasserstoff steht, R³ für Hydroxy steht, X für O steht und R² die in Tabelle 1 aufgelisteten Bedeutungen besitzt.

10

Gruppe 7

Verbindungen der Gruppe 7 entsprechen der allgemeinen Formel (I), in welcher A-B für die Gruppe -H₂C-CH₂- steht, R¹ für Wasserstoff steht, R³ für Hydroxy steht, X für O steht und R² die in Tabelle 1 aufgelisteten Bedeutungen besitzt.

15

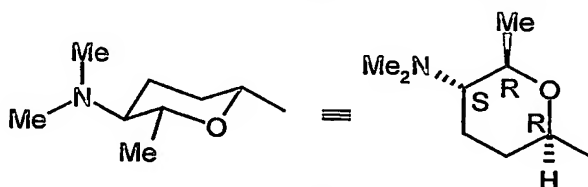
Gruppe 8

Verbindungen der Gruppe 8 entsprechen der allgemeinen Formel (I), in welcher A-B für die Gruppe -H₂C-CH(CH₃)- steht, R¹ für Wasserstoff steht, R³ für Hydroxy steht, X für O steht und R² die in Tabelle 1 aufgelisteten Bedeutungen besitzt.

20

Gruppe 9

Verbindungen der Gruppe 9 entsprechen der allgemeinen Formel (I), in welcher A-B für eine Gruppe -HC=CH- steht, R¹ für einen Aminozucker der Formel 1a steht



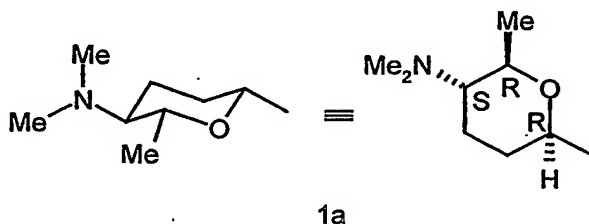
1a

R³ für Wasserstoff steht, X für O steht und R² die in Tabelle 1 aufgelisteten Bedeutungen besitzt.

25

Gruppe 10

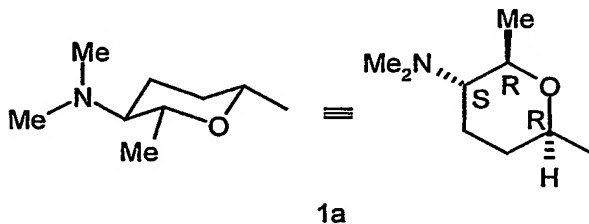
Verbindungen der Gruppe 10 entsprechen der allgemeinen Formel (I), in welcher A-B für eine Gruppe $-\text{HC}=\text{C}(\text{CH}_3)-$ steht, R^1 für einen Aminozucker der Formel 1a steht



R^3 für Wasserstoff steht, X für O steht und R^2 die in Tabelle 1 aufgelisteten Bedeutungen besitzt.

Gruppe 11

10 Verbindungen der Gruppe 11 entsprechen der allgemeinen Formel (I), in welcher A-B für eine Gruppe $-\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2-$ steht, R^1 für einen Aminozucker der Formel 1a steht

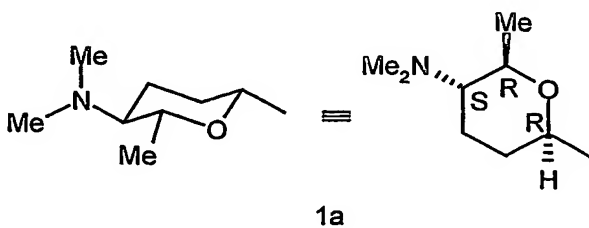


R^3 für Wasserstoff steht, X für O steht und R^2 die in Tabelle 1 aufgelisteten Bedeutungen besitzt.

15

Gruppe 12

Verbindungen der Gruppe 12 entsprechen der allgemeinen Formel (I), in welcher A-B für eine Gruppe $-\text{H}_2\text{C}-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ steht, R^1 für einen Aminozucker der Formel 1a steht



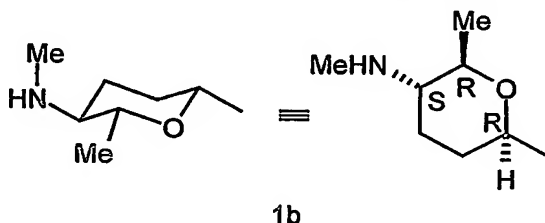
20

- 24 -

R^3 für Wasserstoff steht, X für O steht und R^2 die in Tabelle 1 aufgelisteten Bedeutungen besitzt.

Gruppe 13

- 5 Verbindungen der Gruppe 13 entsprechen der allgemeinen Formel (I), in welcher A-B für eine Gruppe $-HC=CH-$ steht, R^1 für einen Aminozucker der Formel 1b steht

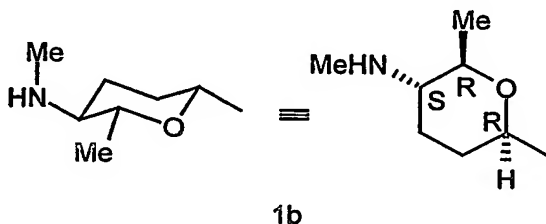


R^3 für Wasserstoff steht, X für O steht und R^2 die in Tabelle 1 aufgelisteten Bedeutungen besitzt.

10

Gruppe 14

Verbindungen der Gruppe 14 entsprechen der allgemeinen Formel (I), in welcher A-B für eine Gruppe $-HC=C(CH_3)-$ steht, R^1 für einen Aminozucker der Formel 1b steht



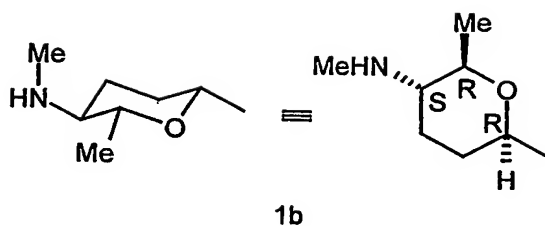
15

R^3 für Wasserstoff steht, X für O steht und R^2 die in Tabelle 1 aufgelisteten Bedeutungen besitzt.

Gruppe 15

- 20 Verbindungen der Gruppe 15 entsprechen der allgemeinen Formel (I), in welcher A-B für eine Gruppe $-H_2C-CH_2-$ steht, R^1 für einen Aminozucker der Formel 1b steht

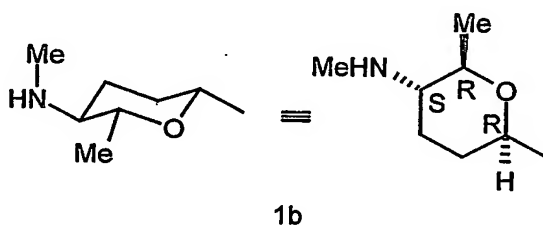
- 25 -



R^3 für Wasserstoff steht, X für O steht und R^2 die in Tabelle 1 aufgelisteten Bedeutungen besitzt.

5 Gruppe 16

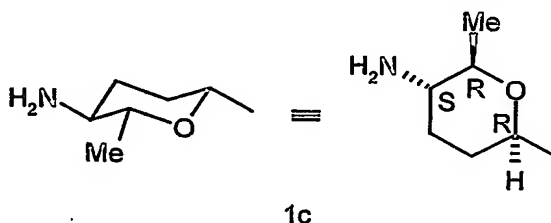
Verbindungen der Gruppe 16 entsprechen der allgemeinen Formel (I), in welcher A-B für eine Gruppe $-H_2C-CH(CH_3)-$ steht, R^1 für einen Aminozucker der Formel 1b steht



10 R^3 für Wasserstoff steht, X für O steht und R^2 die in Tabelle 1 aufgelisteten Bedeutungen besitzt.

Gruppe 17

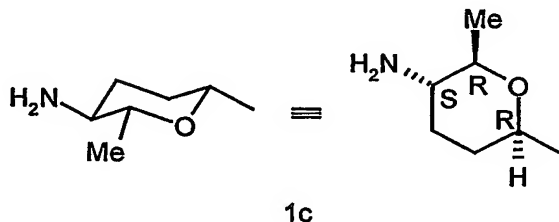
15 Verbindungen der Gruppe 17 entsprechen der allgemeinen Formel (I), in welcher A-B für eine Gruppe $-HC=CH-$ steht, R^1 für einen Aminozucker der Formel 1c steht



R^3 für Wasserstoff steht, X für O steht und R^2 die in Tabelle 1 aufgelisteten Bedeutungen besitzt.

Gruppe 18

Verbindungen der Gruppe 18 entsprechen der allgemeinen Formel (I), in welcher A-B für eine Gruppe $-\text{H}_2\text{C}-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ steht, R^1 für einen Aminozucker der Formel 1c steht

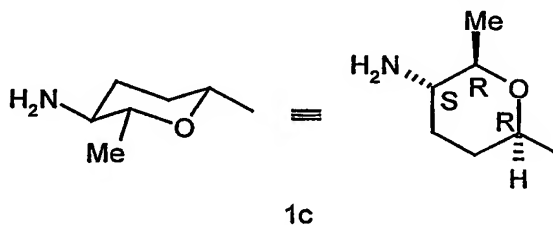


5

R^3 für Wasserstoff steht, X für O steht und R^2 die in Tabelle 1 aufgelisteten Bedeutungen besitzt.

Gruppe 19

Verbindungen der Gruppe 19 entsprechen der allgemeinen Formel (I), in welcher A-B für eine Gruppe $-\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2-$ steht, R^1 für einen Aminozucker der Formel 1c steht

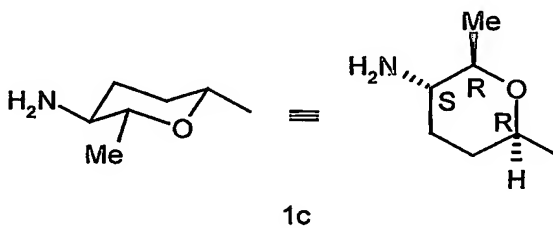


R^3 für Wasserstoff steht, X für O steht und R^2 die in Tabelle 1 aufgelisteten Bedeutungen besitzt.

15

Gruppe 20

Verbindungen der Gruppe 20 entsprechen der allgemeinen Formel (I), in welcher A-B für eine Gruppe $-\text{H}_2\text{C}-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ steht, R^1 für einen Aminozucker der Formel 1c steht

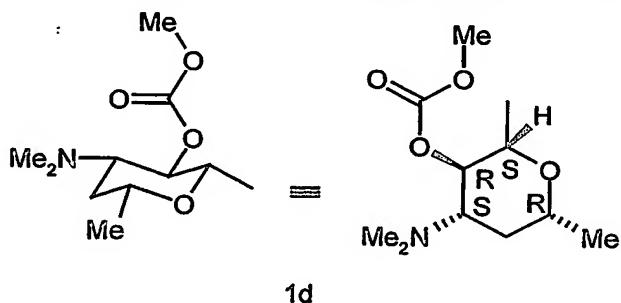


20

R^3 für Wasserstoff steht, X für O steht und R^2 die in Tabelle 1 aufgelisteten Bedeutungen besitzt.

Gruppe 21

- 5 Verbindungen der Gruppe 21 entsprechen der allgemeinen Formel (I), in welcher A-B für eine Gruppe $-HC=CH-$ steht, R^1 für einen Aminozucker der Formel 1d steht

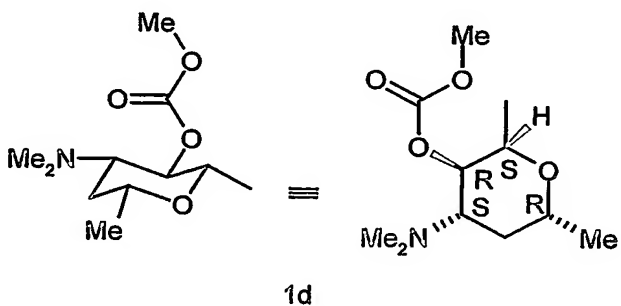


R^3 für Wasserstoff steht, X für O steht und R^2 die in Tabelle 1 aufgelisteten Bedeutungen besitzt.

10

Gruppe 22

Verbindungen der Gruppe 22 entsprechen der allgemeinen Formel (I), in welcher A-B für eine Gruppe $-HC=C(CH_3)-$ steht, R^1 für einen Aminozucker der Formel 1d steht

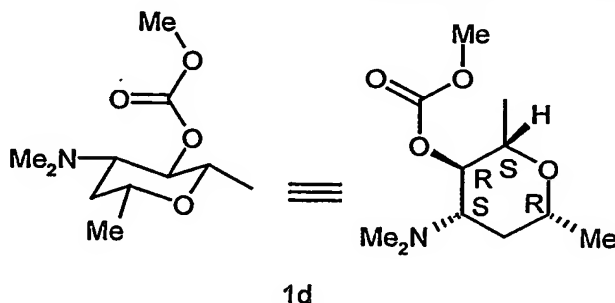


15

R^3 für Wasserstoff steht, X für O steht und R^2 die in Tabelle 1 aufgelisteten Bedeutungen besitzt.

Gruppe 23

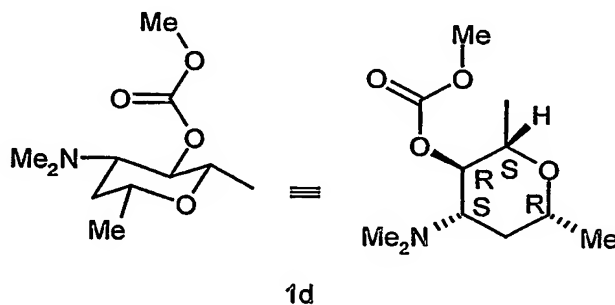
Verbindungen der Gruppe 23 entsprechen der allgemeinen Formel (I), in welcher A-B für eine Gruppe $\text{-H}_2\text{C-CH}_2\text{-}$ steht, R^1 für einen Aminozucker der Formel 1d steht



- 5 R^3 für Wasserstoff steht, X für O steht und R^2 die in Tabelle 1 aufgelisteten Bedeutungen besitzt.

Gruppe 24

- 10 Verbindungen der Gruppe 24 entsprechen der allgemeinen Formel (I), in welcher A-B für eine Gruppe $\text{-H}_2\text{C-CH}(\text{CH}_3)\text{-}$ steht, R^1 für einen Aminozucker der Formel 1d steht

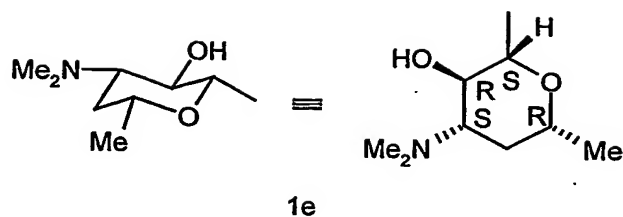


- 15 R^3 für Wasserstoff steht, X für O steht und R^2 die in Tabelle 1 aufgelisteten Bedeutungen besitzt.

Gruppe 25

Verbindungen der Gruppe 25 entsprechen der allgemeinen Formel (I), in welcher A-B für eine Gruppe -HC=CH- steht, R^1 für einen Aminozucker der Formel 1e steht

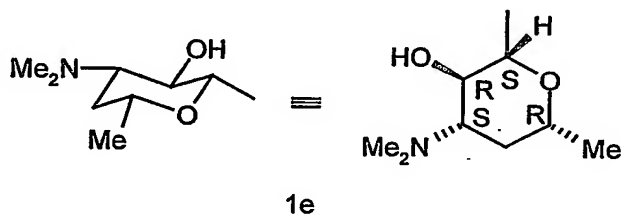
- 29 -



R^3 für Wasserstoff steht, X für O steht und R^2 die in Tabelle 1 aufgelisteten Bedeutungen besitzt.

5 Gruppe 26

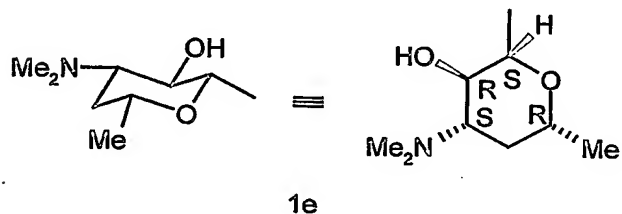
Verbindungen der Gruppe 26 entsprechen der allgemeinen Formel (I), in welcher A-B für eine Gruppe $-\text{HC}=\text{C}(\text{CH}_3)-$ steht, R^1 für einen Aminozucker der Formel 1e steht



10 R^3 für Wasserstoff steht, X für O steht und R^2 die in Tabelle 1 aufgelisteten Bedeutungen besitzt.

Gruppe 27

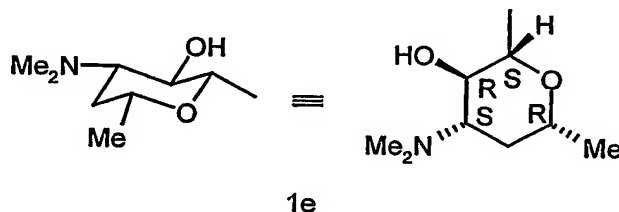
15 Verbindungen der Gruppe 27 entsprechen der allgemeinen Formel (I), in welcher A-B für eine Gruppe $-\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2-$ steht, R^1 für einen Aminozucker der Formel 1e steht



R^3 für Wasserstoff steht, X für O steht und R^2 die in Tabelle 1 aufgelisteten Bedeutungen besitzt.

Gruppe 28

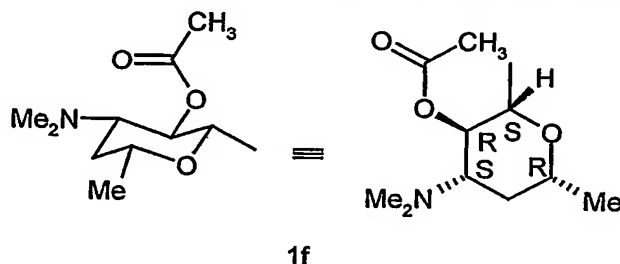
Verbindungen der Gruppe 28 entsprechen der allgemeinen Formel (I), in welcher A-B für eine Gruppe $\text{-H}_2\text{C-CH(CH}_3\text{)-}$ steht, R^1 für einen Aminozucker der Formel 1e steht



R^3 für Wasserstoff steht, X für O steht und R^2 die in Tabelle 1 aufgelisteten Bedeutungen besitzt.

Gruppe 29

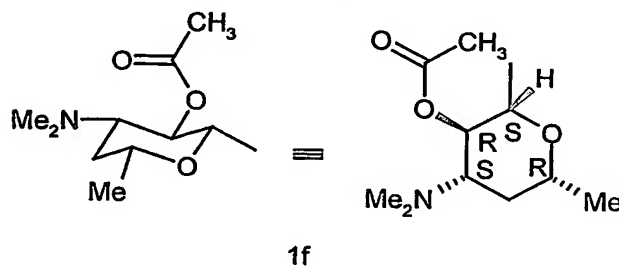
Verbindungen der Gruppe 29 entsprechen der allgemeinen Formel (I), in welcher A-B für eine Gruppe -HC=CH- steht, R^1 für einen Aminozucker der Formel 1f steht



R^3 für Wasserstoff steht, X für O steht und R^2 die in Tabelle 1 aufgelisteten Bedeutungen besitzt.

Gruppe 30

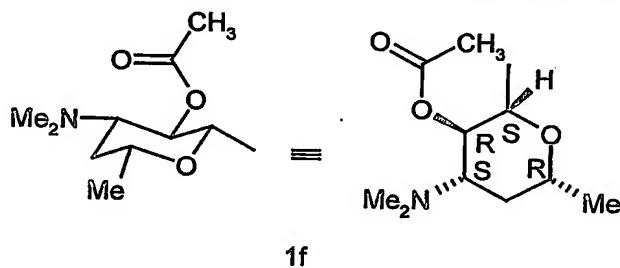
Verbindungen der Gruppe 30 entsprechen der allgemeinen Formel (I), in welcher A-B für eine Gruppe $\text{-HC=C(CH}_3\text{)-}$ steht, R^1 für einen Aminozucker der Formel 1f steht



R^3 für Wasserstoff steht, X für O steht und R^2 die in Tabelle 1 aufgelisteten Bedeutungen besitzt.

Gruppe 31

- 5 Verbindungen der Gruppe 31 entsprechen der allgemeinen Formel (I), in welcher A-B für eine Gruppe $-H_2C-CH_2-$ steht, R^1 für einen Aminozucker der Formel 1f steht

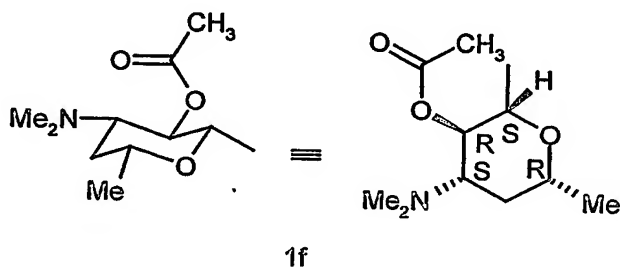


R^3 für Wasserstoff steht, X für O steht und R^2 die in Tabelle 1 aufgelisteten Bedeutungen besitzt.

10

Gruppe 32

Verbindungen der Gruppe 32 entsprechen der allgemeinen Formel (I), in welcher A-B für eine Gruppe $-H_2C-CH(CH_3)-$ steht, R^1 für einen Aminozucker der Formel 1f steht



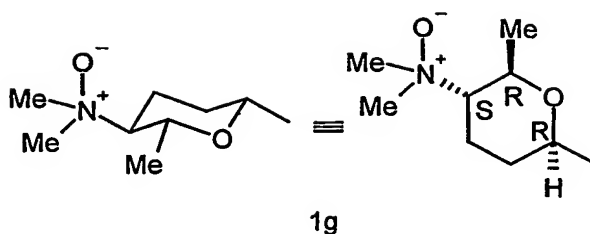
15

R^3 für Wasserstoff steht, X für O steht und R^2 die in Tabelle 1 aufgelisteten Bedeutungen besitzt.

Gruppe 33

- 20 Verbindungen der Gruppe 33 entsprechen der allgemeinen Formel (I), in welcher A-B für eine Gruppe $-HC=CH-$ steht, R^1 für einen Aminozucker der Formel 1g steht

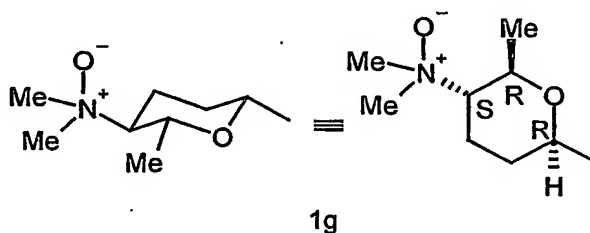
- 32 -



R^3 für Wasserstoff steht, X für O steht und R^2 die in Tabelle 1 aufgelisteten Bedeutungen besitzt.

5 Gruppe 34

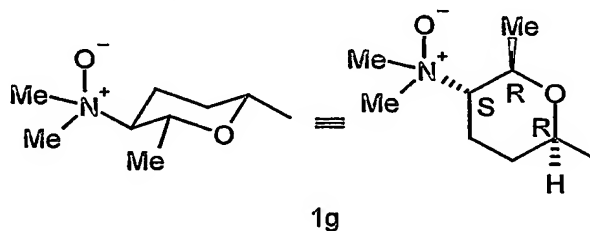
Verbindungen der Gruppe 34 entsprechen der allgemeinen Formel (I), in welcher A-B für eine Gruppe $-\text{HC}=\text{C}(\text{CH}_3)-$ steht, R^1 für einen Aminozucker der Formel 1g steht



10 R^3 für Wasserstoff steht, X für O steht und R^2 die in Tabelle 1 aufgelisteten Bedeutungen besitzt.

Gruppe 35

15 Verbindungen der Gruppe 35 entsprechen der allgemeinen Formel (I), in welcher A-B für eine Gruppe $-\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2-$ steht, R^1 für einen Aminozucker der Formel 1g steht

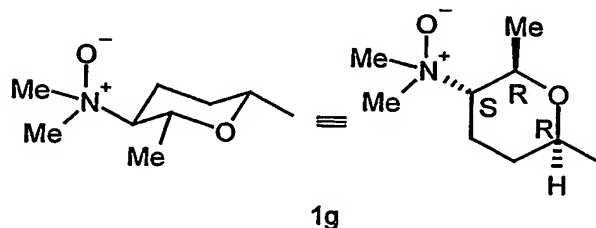


R^3 für Wasserstoff steht, X für O steht und R^2 die in Tabelle 1 aufgelisteten Bedeutungen besitzt.

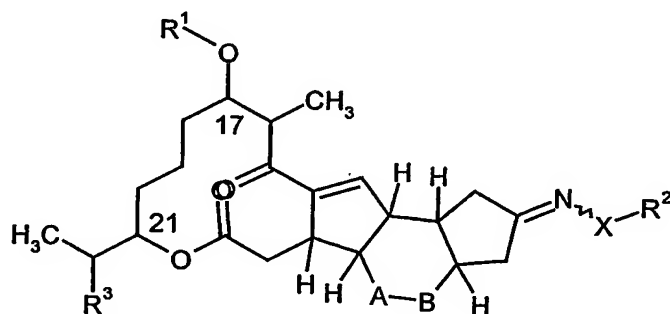
- 33 -

Gruppe 36

Verbindungen der Gruppe 36 entsprechen der allgemeinen Formel (I), in welcher A-B für eine Gruppe $-\text{H}_2\text{C}-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ steht, R^1 für einen Aminozucker der Formel 1g steht



R^3 für Wasserstoff steht, X für O steht und R^2 die in Tabelle 1 aufgelisteten Bedeutungen besitzt.

Gruppe 37

(I) und deren Salze,

Verbindungen der Gruppe 37 entsprechen der allgemeinen Formel (I), in welcher A-B für eine Gruppe $-\text{HC}=\text{CH}-$ steht, R^1 und R^3 für Wasserstoff stehen, X für NH steht und R^2 für einen Rest, wie in der folgenden Tabelle 2 aufgelistet, steht:

Tabelle 2

Verb.- Nr.	R ²	Verb.- Nr.	R ²
1	4-NH ₂ -Phenyl-CH ₂ -CH ₂ -	17	H ₂ N-CS
2	4-Cpr-CO-NH-Phenyl-CH ₂ - CH ₂ -	18	Me-HN-CS
3	4-Cpr-CO-NMe-Phenyl-CH ₂ - CH ₂ -	19	4-CF ₃ O-Phenyl-NH-CO-
4	4-Cpr-CO-NEt-Phenyl-CH ₂ - CH ₂ -	20	4-CF ₃ -Phenyl-NH-CO-
5	3-NH ₂ -Phenyl-CH ₂ -CH ₂ -	21	4-Cl-Phenyl-NH-CO-
6	3-Cpr-CO-NH-Phenyl-CH ₂ - CH ₂ -	22	3-CF ₃ O-Phenyl-NH-CO-
7	4-Cbu-CO-NMe-Phenyl-CH ₂ - CH ₂ -	23	3-CF ₃ -Phenyl-NH-CO-
8	3-Cpr-CO-NEt-Phenyl-CH ₂ - CH ₂ -	24	2-Chlor-pyrid-5-yl-CHMe-
9	4-MCpr-CO-NH-Phenyl-CH ₂ - CH ₂ -	25	4-Boc-NH-Phenyl-CH ₂ -CH ₂ -
10	4-MCpr-CO-NMe-Phenyl-CH ₂ - CH ₂ -	26	4-Boc-NMe-Phenyl-CH ₂ -CH ₂ -
11	4-MCpr-CO-NEt-Phenyl-CH ₂ - CH ₂ -	27	3-Boc-NH-Phenyl-CH ₂ -CH ₂ -
12	4-Ph-O-Phenyl-CH ₂ -CH ₂ -	28	3-Boc-NMe-Phenyl-CH ₂ -CH ₂ -
13	4-MeSO ₂ -NH-Phenyl-CH ₂ - CH ₂ -	29	4-iPrCO-NH-Phenyl-CH ₂ -CH ₂ -
14	3-MeSO ₂ -NH-Phenyl-CH ₂ - CH ₂ -	30	4-iPrCO-NMe-Phenyl-CH ₂ - CH ₂ -
15	2-Chlor-pyrid-5-yl-CH ₂ -	31	4-iPrCO-NH-Phenyl-CH ₂ -
16	2-Chlor-pyrid-5-yl-CH ₂ -CH ₂ -	33	4-iPrCO-NMe-Phenyl-CH ₂ -

Boc = tert-Butyloxycarbonyl, Cpr = Cyclopropyl, Cbu = Cyclobutyl, MCpr = 1-Methyl-cycloprop-1-yl, Ph = Phenyl

Gruppe 38

Verbindungen der Gruppe 38 entsprechen der allgemeinen Formel (I), in welcher A-B für eine Gruppe $\text{-HC=C(CH}_3\text{)-}$ steht, R^1 und R^3 für Wasserstoff stehen, X für NH steht und R^2 die in Tabelle 2 aufgelisteten Bedeutungen besitzt.

Gruppe 39

Verbindungen der Gruppe 39 entsprechen der allgemeinen Formel (I), in welcher A-B für eine Gruppe $\text{-H}_2\text{C-CH}_2\text{-}$ steht, R^1 und R^3 für Wasserstoff stehen, X für NH steht und R^2 die in Tabelle 2 aufgelisteten Bedeutungen besitzt.

Gruppe 40

Verbindungen der Gruppe 40 entsprechen der allgemeinen Formel (I), in welcher A-B für eine Gruppe $\text{-H}_2\text{C-CH(CH}_3\text{)-}$ steht, R^1 und R^3 für Wasserstoff stehen, X für NH steht und R^2 die in Tabelle 2 aufgelisteten Bedeutungen besitzt.

Gruppe 41

Verbindungen der Gruppe 41 entsprechen der allgemeinen Formel (I), in welcher A-B für eine Gruppe -HC=CH- steht, R^1 und R^3 für Wasserstoff stehen, X für N^{Et} steht und R^2 die in Tabelle 2 aufgelisteten Bedeutungen besitzt.

Gruppe 42

Verbindungen der Gruppe 42 entsprechen der allgemeinen Formel (I), in welcher A-B für eine Gruppe $\text{-HC=C(CH}_3\text{)-}$ steht, R^1 und R^3 für Wasserstoff stehen, X für N^{Et} steht und R^2 die in Tabelle 2 aufgelisteten Bedeutungen besitzt.

Gruppe 43

Verbindungen der Gruppe 43 entsprechen der allgemeinen Formel (I), in welcher A-B für eine Gruppe $\text{-H}_2\text{C-CH}_2\text{-}$ steht, R^1 und R^3 für Wasserstoff stehen, X für N^{Et} steht und R^2 die in Tabelle 2 aufgelisteten Bedeutungen besitzt.

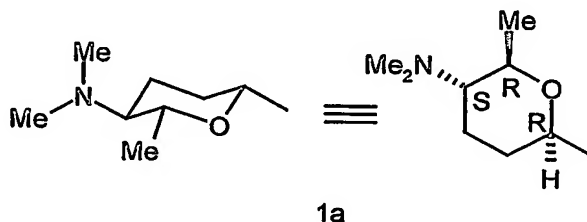
Gruppe 44

Verbindungen der Gruppe 44 entsprechen der allgemeinen Formel (I), in welcher A-B für eine Gruppe $\text{-H}_2\text{C-CH(CH}_3\text{)-}$ steht, R^1 für Wasserstoff steht, R^3 für Hydroxy steht, X für NEt steht und R^2 die in Tabelle 2 aufgelisteten Bedeutungen besitzt.

5

Gruppe 45

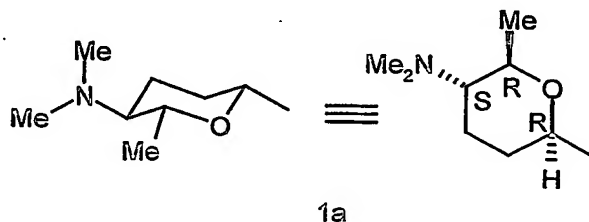
Verbindungen der Gruppe 45 entsprechen der allgemeinen Formel (I), in welcher A-B für eine Gruppe -HC=CH- steht, R^1 für einen Aminozucker der Formel 1a steht



10 R^3 für Wasserstoff steht, X für NH steht und R^2 die in Tabelle 2 aufgelisteten Bedeutungen besitzt.

Gruppe 46

15 Verbindungen der Gruppe 46 entsprechen der allgemeinen Formel (I), in welcher A-B für eine Gruppe $\text{-HC=C(CH}_3\text{)-}$ steht, R^1 für einen Aminozucker der Formel 1a steht



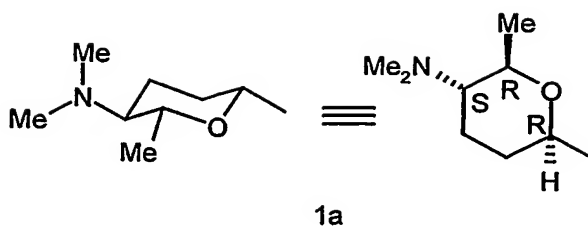
R^3 für Wasserstoff steht, X für NH steht und R^2 die in Tabelle 2 aufgelisteten Bedeutungen besitzt.

20

Gruppe 47

Verbindungen der Gruppe 47 entsprechen der allgemeinen Formel (I), in welcher A-B für eine Gruppe $\text{-H}_2\text{C-CH}_2\text{-}$ steht, R^1 für einen Aminozucker der Formel 1a steht

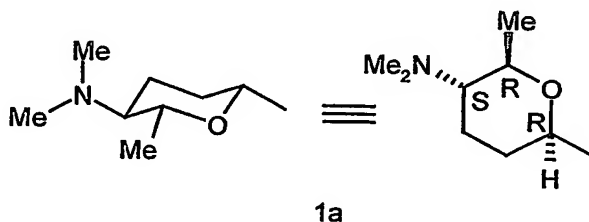
- 37 -



R^3 für Wasserstoff steht, X für NH steht und R^2 die in Tabelle 2 aufgelisteten Bedeutungen besitzt.

5 Gruppe 48

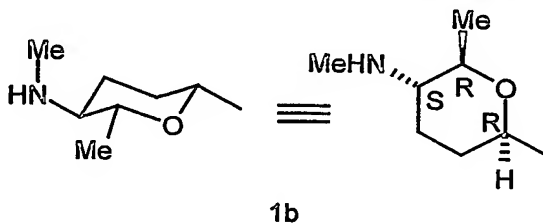
Verbindungen der Gruppe 48 entsprechen der allgemeinen Formel (I), in welcher A-B für eine Gruppe $-H_2C-CH(CH_3)-$ steht, R^1 für einen Aminozucker der Formel 1a steht



10 R^3 für Wasserstoff steht, X für NH steht und R^2 die in Tabelle 2 aufgelisteten Bedeutungen besitzt.

Gruppe 49

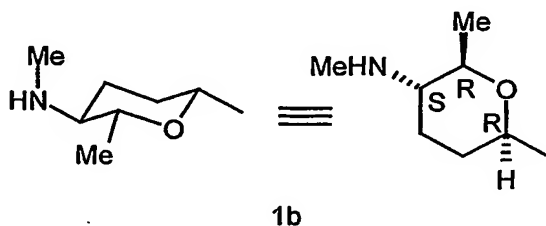
15 Verbindungen der Gruppe 49 entsprechen der allgemeinen Formel (I), in welcher A-B für eine Gruppe $-HC=CH-$ steht, R^1 für einen Aminozucker der Formel 1b steht



R^3 für Wasserstoff steht, X für NH steht und R^2 die in Tabelle 2 aufgelisteten Bedeutungen besitzt.

Gruppe 50

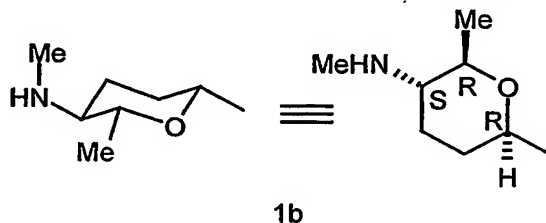
Verbindungen der Gruppe 50 entsprechen der allgemeinen Formel (I), in welcher A-B für eine Gruppe $-\text{HC}=\text{C}(\text{CH}_3)-$ steht, R^1 für einen Aminozucker der Formel 1b steht



R^3 für Wasserstoff steht, X für NH steht und R^2 die in Tabelle 2 aufgelisteten Bedeutungen besitzt.

Gruppe 51

10 Verbindungen der Gruppe 51 entsprechen der allgemeinen Formel (I), in welcher A-B für eine Gruppe $-\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2-$ steht, R^1 für einen Aminozucker der Formel 1b steht

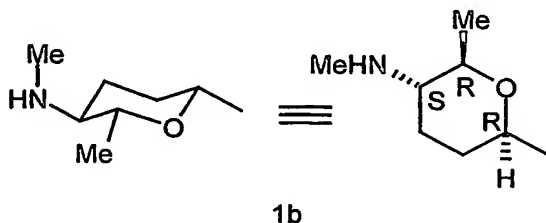


R^3 für Wasserstoff steht, X für NH steht und R^2 die in Tabelle 2 aufgelisteten Bedeutungen besitzt.

15

Gruppe 52

Verbindungen der Gruppe 52 entsprechen der allgemeinen Formel (I), in welcher A-B für eine Gruppe $-\text{H}_2\text{C}-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ steht, R^1 für einen Aminozucker der Formel 1b steht

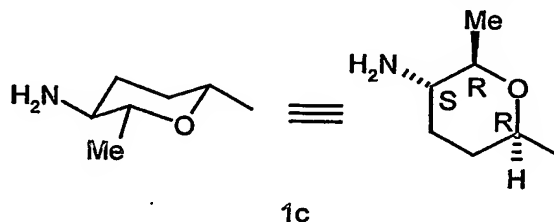


20

R^3 für Wasserstoff steht, X für NH steht und R^2 die in Tabelle 2 aufgelisteten Bedeutungen besitzt.

Gruppe 53

- 5 Verbindungen der Gruppe 53 entsprechen der allgemeinen Formel (I), in welcher A-B für eine Gruppe $-HC=CH-$ steht, R^1 für einen Aminozucker der Formel 1c steht

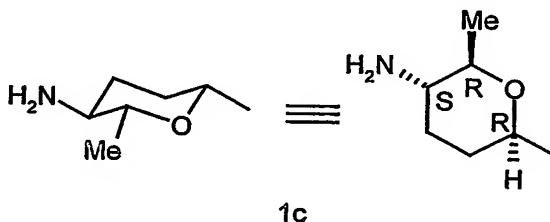


R^3 für Wasserstoff steht, X für NH steht und R^2 die in Tabelle 2 aufgelisteten Bedeutungen besitzt.

10

Gruppe 54

Verbindungen der Gruppe 54 entsprechen der allgemeinen Formel (I), in welcher A-B für eine Gruppe $-H_2C-CH(CH_3)-$ steht, R^1 für einen Aminozucker der Formel 1c steht



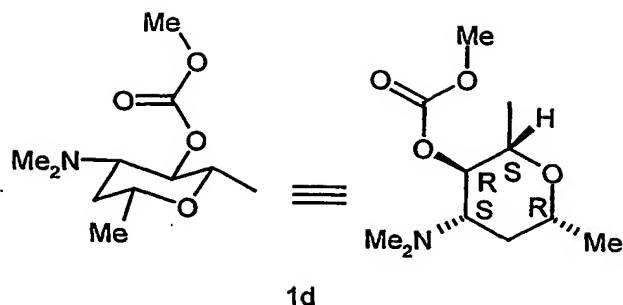
15

R^3 für Wasserstoff steht, X für NH steht und R^2 die in Tabelle 2 aufgelisteten Bedeutungen besitzt.

Gruppe 55

- 20 Verbindungen der Gruppe 55 entsprechen der allgemeinen Formel (I), in welcher A-B für eine Gruppe $-HC=CH-$ steht, R^1 für einen Aminozucker der Formel 1d steht

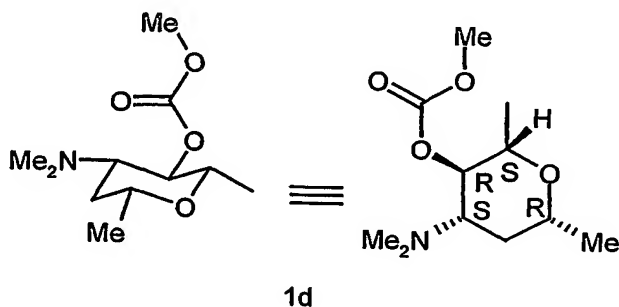
- 40 -



R^3 für Wasserstoff steht, X für NH steht und R^2 die in Tabelle 2 aufgelisteten Bedeutungen besitzt.

5 Gruppe 56

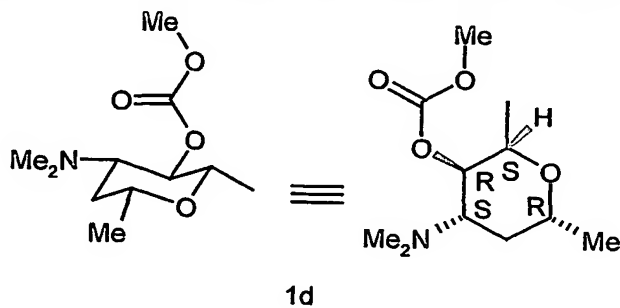
Verbindungen der Gruppe 56 entsprechen der allgemeinen Formel (I), in welcher A-B für eine Gruppe $-\text{HC}=\text{C}(\text{CH}_3)-$ steht, R^1 für einen Aminozucker der Formel 1d steht



10 R^3 für Wasserstoff steht, X für NH steht und R^2 die in Tabelle 2 aufgelisteten Bedeutungen besitzt.

Gruppe 57

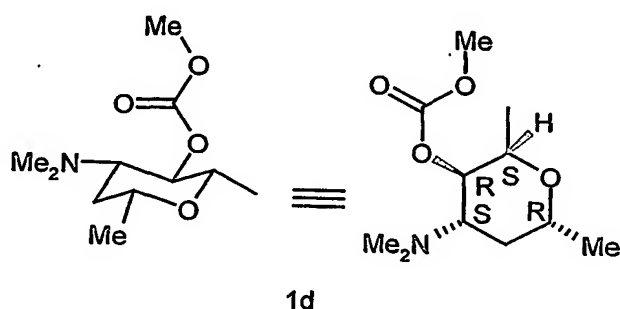
15 Verbindungen der Gruppe 57 entsprechen der allgemeinen Formel (I), in welcher A-B für eine Gruppe $-\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2-$ steht, R^1 für einen Aminozucker der Formel 1d steht



R^3 für Wasserstoff steht, X für NH steht und R^2 die in Tabelle 2 aufgelisteten Bedeutungen besitzt.

Gruppe 58

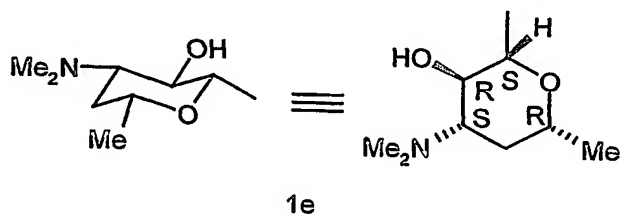
- 5 Verbindungen der Gruppe 58 entsprechen der allgemeinen Formel (I), in welcher A-B für eine Gruppe $-H_2C-CH(CH_3)-$ steht, R^1 für einen Aminozucker der Formel 1d steht



- 10 R^3 für Wasserstoff steht, X für NH steht und R^2 die in Tabelle 2 aufgelisteten Bedeutungen besitzt.

Gruppe 59

Verbindungen der Gruppe 59 entsprechen der allgemeinen Formel (I), in welcher A-B für eine Gruppe $-HC=CH-$ steht, R^1 für einen Aminozucker der Formel 1e steht

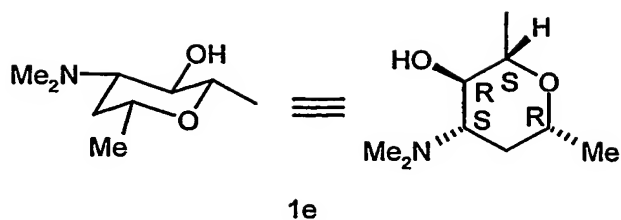


- 15 R^3 für Wasserstoff steht, X für NH steht und R^2 die in Tabelle 2 aufgelisteten Bedeutungen besitzt.

Gruppe 60

- 20 Verbindungen der Gruppe 60 entsprechen der allgemeinen Formel (I), in welcher A-B für eine Gruppe $-HC=C(CH_3)-$ steht, R^1 für einen Aminozucker der Formel 1e steht

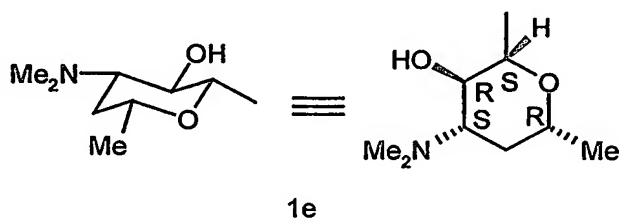
- 42 -



R^3 für Wasserstoff steht, X für NH steht und R^2 die in Tabelle 2 aufgelisteten Bedeutungen besitzt.

5 Gruppe 61

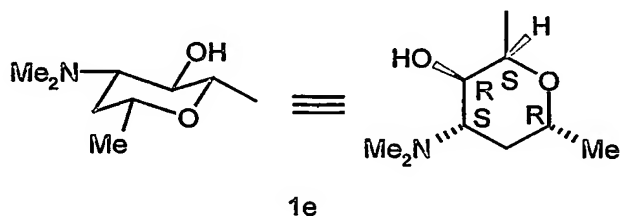
Verbindungen der Gruppe 61 entsprechen der allgemeinen Formel (I), in welcher A-B für eine Gruppe $-H_2C-CH_2-$ steht, R^1 für einen Aminozucker der Formel 1e steht



R^3 für Wasserstoff steht, X für NH steht und R^2 die in Tabelle 2 aufgelisteten Bedeutungen besitzt.

Gruppe 62

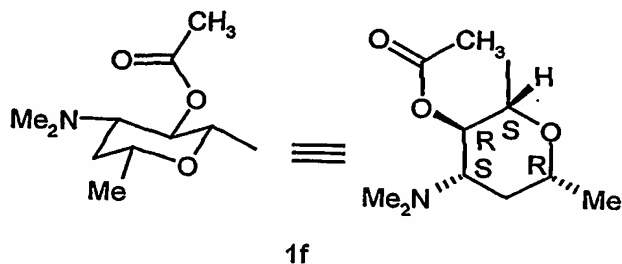
Verbindungen der Gruppe 62 entsprechen der allgemeinen Formel (I), in welcher A-B für eine Gruppe $-H_2C-CH(CH_3)-$ steht, R^1 für einen Aminozucker der Formel 1e steht



R^3 für Wasserstoff steht, X für NH steht und R^2 die in Tabelle 2 aufgelisteten Bedeutungen besitzt.

Gruppe 63

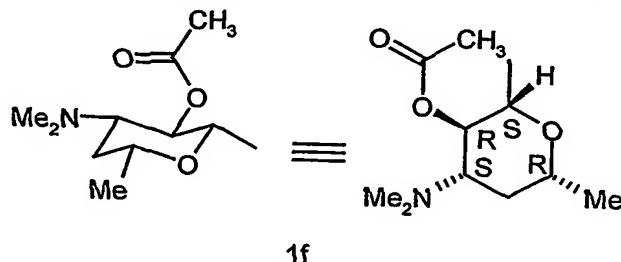
Verbindungen der Gruppe 63 entsprechen der allgemeinen Formel (I), in welcher A-B für eine Gruppe -HC=CH- steht, R¹ für einen Aminosucker der Formel 1f steht



- 5 R³ für Wasserstoff steht, X für NH steht und R² die in Tabelle 2 aufgelisteten Bedeutungen besitzt.

Gruppe 64

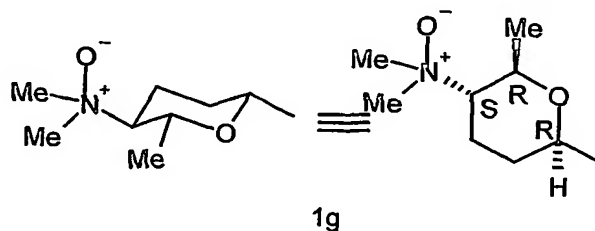
- 10 Verbindungen der Gruppe 64 entsprechen der allgemeinen Formel (I), in welcher A-B für eine Gruppe -HC=C(CH₃)- steht, R¹ für einen Aminosucker der Formel 1f steht



- R³ für Wasserstoff steht, X für NH steht und R² die in Tabelle 2 aufgelisteten Bedeutungen besitzt.

Gruppe 65

- 15 Verbindungen der Gruppe 65 entsprechen der allgemeinen Formel (I), in welcher A-B für eine Gruppe -HC=CH- steht, R¹ für einen Aminosucker der Formel 1g steht



R^3 für Wasserstoff steht, X für NH steht und R^2 die in Tabelle 2 aufgelisteten Bedeutungen besitzt.

Gruppe 66

- 5 Verbindungen der Gruppe 66 entsprechen der allgemeinen Formel (I), in welcher A-B für eine Gruppe -HC=CH- steht, R^1 und R^3 für Wasserstoff stehen, X für NMe steht und R^2 die in Tabelle 2 aufgelisteten Bedeutungen besitzt.

Gruppe 67

- 10 Verbindungen der Gruppe 67 entsprechen der allgemeinen Formel (I), in welcher A-B für eine Gruppe $\text{-HC=C(CH}_3\text{)-}$ steht, R^1 und R^3 für Wasserstoff stehen, X für NMe steht und R^2 die in Tabelle 2 aufgelisteten Bedeutungen besitzt.

Gruppe 68

- 15 Verbindungen der Gruppe 68 entsprechen der allgemeinen Formel (I), in welcher A-B für eine Gruppe $\text{-H}_2\text{C-CH}_2\text{-}$ steht, R^1 und R^3 für Wasserstoff stehen, X für NMe steht und R^2 die in Tabelle 2 aufgelisteten Bedeutungen besitzt.

Gruppe 69

- 20 Verbindungen der Gruppe 69 entsprechen der allgemeinen Formel (I), in welcher A-B für eine Gruppe $\text{-H}_2\text{C-CH(CH}_3\text{)-}$ steht, R^1 und R^3 für Wasserstoff stehen, X für NMe steht und R^2 die in Tabelle 2 aufgelisteten Bedeutungen besitzt.

Gruppe 70

- 25 Verbindungen der Gruppe 70 entsprechen der allgemeinen Formel (I), in welcher A-B für eine Gruppe -HC=CH- steht, R^1 für Wasserstoff steht, R^3 für Hydroxy steht, X für NMe steht und R^2 die in Tabelle 2 aufgelisteten Bedeutungen besitzt.

Gruppe 71

Verbindungen der Gruppe 70 entsprechen der allgemeinen Formel (I), in welcher A-B für eine Gruppe $\text{-HC=C(CH}_3\text{)-}$ steht, R^1 für Wasserstoff steht, R^3 für Hydroxy steht, X für NMe steht und R^2 die in Tabelle 2 aufgelisteten Bedeutungen besitzt.

5

Gruppe 72

Verbindungen der Gruppe 72 entsprechen der allgemeinen Formel (I), in welcher A-B für eine Gruppe $\text{-H}_2\text{C-CH}_2\text{-}$ steht, R^1 für Wasserstoff steht, R^3 für Hydroxy steht, X für NMe steht und R^2 die in Tabelle 2 aufgelisteten Bedeutungen besitzt.

10

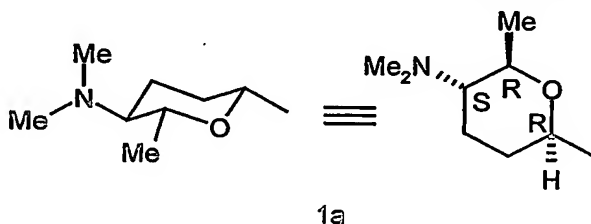
Gruppe 73

Verbindungen der Gruppe 73 entsprechen der allgemeinen Formel (I), in welcher A-B für eine Gruppe $\text{-H}_2\text{C-CH(CH}_3\text{)-}$ steht, R^1 für Wasserstoff steht, R^3 für Hydroxy steht, X für NMe steht und R^2 die in Tabelle 2 aufgelisteten Bedeutungen besitzt.

15

Gruppe 74

Verbindungen der Gruppe 74 entsprechen der allgemeinen Formel (I), in welcher A-B für eine Gruppe -HC=CH- steht, R^1 für einen Aminozucker der Formel 1a steht



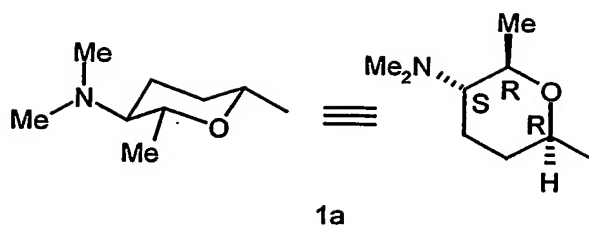
R^3 für Wasserstoff steht, X für NMe steht und R^2 die in Tabelle 2 aufgelisteten Bedeutungen besitzt.

Gruppe 75

Verbindungen der Gruppe 75 entsprechen der allgemeinen Formel (I), in welcher A-B für eine Gruppe $\text{-HC=C(CH}_3\text{)-}$ steht, R^1 für einen Aminozucker der Formel 1a steht

25

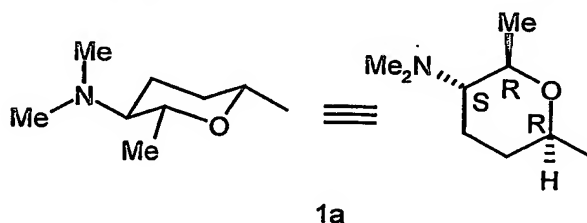
- 46 -



R^3 für Wasserstoff steht, X für NMe steht und R^2 die in Tabelle 2 aufgelisteten Bedeutungen besitzt.

5 Gruppe 76

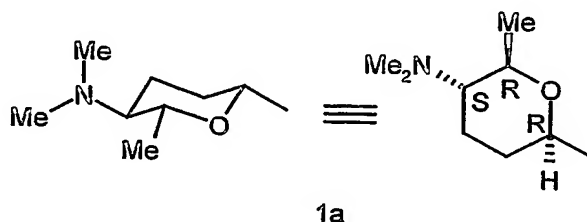
Verbindungen der Gruppe 76 entsprechen der allgemeinen Formel (I), in welcher A-B für eine Gruppe $-H_2C-CH_2-$ steht, R^1 für einen Aminozucker der Formel 1a steht



10 R^3 für Wasserstoff steht, X für NMe steht und R^2 die in Tabelle 2 aufgelisteten Bedeutungen besitzt.

Gruppe 77

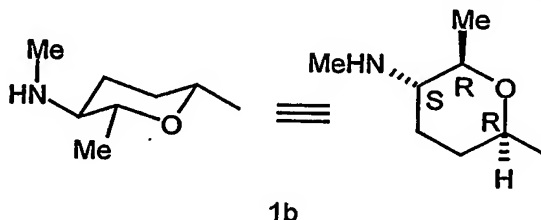
15 Verbindungen der Gruppe 74 entsprechen der allgemeinen Formel (I), in welcher A-B für eine Gruppe $-H_2C-CH(CH_3)-$ steht, R^1 für einen Aminozucker der Formel 1a steht



R^3 für Wasserstoff steht, X für NMe steht und R^2 die in Tabelle 2 aufgelisteten Bedeutungen besitzt.

Gruppe 78

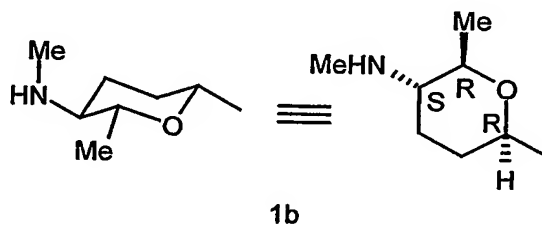
Verbindungen der Gruppe 78 entsprechen der allgemeinen Formel (I), in welcher A-B für eine Gruppe -HC=CH- steht, R^1 für einen Aminozucker der Formel 1b steht



- 5 R^3 für Wasserstoff steht, X für NMe steht und R^2 die in Tabelle 2 aufgelisteten Bedeutungen besitzt.

Gruppe 79

- 10 Verbindungen der Gruppe 79 entsprechen der allgemeinen Formel (I), in welcher A-B für eine Gruppe $\text{-HC=C(CH}_3\text{)-}$ steht, R^1 für einen Aminozucker der Formel 1b steht

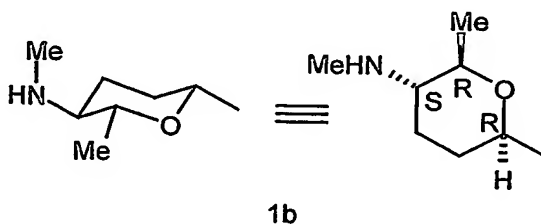


- R^3 für Wasserstoff steht, X für NMe steht und R^2 die in Tabelle 2 aufgelisteten Bedeutungen besitzt.

15

Gruppe 80

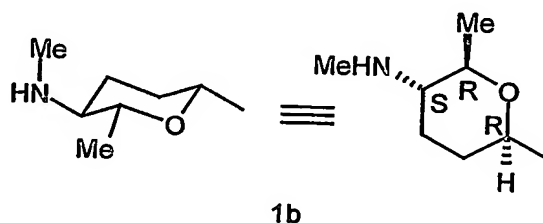
Verbindungen der Gruppe 80 entsprechen der allgemeinen Formel (I), in welcher A-B für eine Gruppe $\text{-H}_2\text{C-CH}_2\text{-}$ steht, R^1 für einen Aminozucker der Formel 1b steht



R^3 für Wasserstoff steht, X für NMe steht und R^2 die in Tabelle 2 aufgelisteten Bedeutungen besitzt.

Gruppe 81

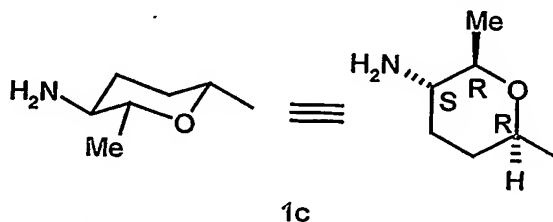
- 5 Verbindungen der Gruppe 81 entsprechen der allgemeinen Formel (I), in welcher A-B für eine Gruppe $-H_2C-CH(CH_3)-$ steht, R^1 für einen Aminozucker der Formel 1b steht



- 10 R^3 für Wasserstoff steht, X für NMe steht und R^2 die in Tabelle 2 aufgelisteten Bedeutungen besitzt.

Gruppe 82

Verbindungen der Gruppe 82 entsprechen der allgemeinen Formel (I), in welcher A-B für eine Gruppe $-HC=CH-$ steht, R^1 für einen Aminozucker der Formel 1c steht

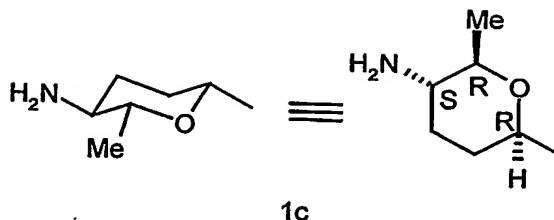


- 15 R^3 für Wasserstoff steht, X für NMe steht und R^2 die in Tabelle 2 aufgelisteten Bedeutungen besitzt.

Gruppe 83

- 20 Verbindungen der Gruppe 83 entsprechen der allgemeinen Formel (I), in welcher A-B für eine Gruppe $-H_2C-CH(CH_3)-$ steht, R^1 für einen Aminozucker der Formel 1c steht

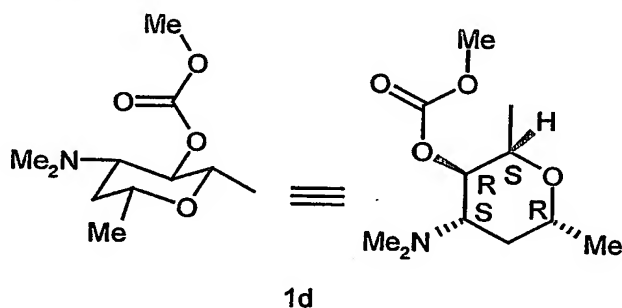
- 49 -



R^3 für Wasserstoff steht, X für NMe steht und R^2 die in Tabelle 2 aufgelisteten Bedeutungen besitzt.

5 Gruppe 84

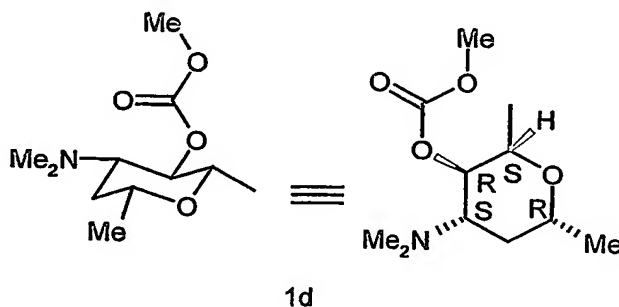
Verbindungen der Gruppe 84 entsprechen der allgemeinen Formel (I), in welcher A-B für eine Gruppe $-\text{HC}=\text{CH}-$ steht, R^1 für einen Aminozucker der Formel 1d steht



R^3 für Wasserstoff steht, X für NMe steht und R^2 die in Tabelle 2 aufgelisteten Bedeutungen besitzt.

Gruppe 85

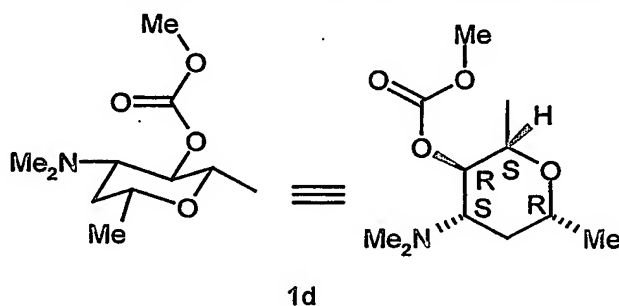
Verbindungen der Gruppe 85 entsprechen der allgemeinen Formel (I), in welcher A-B für eine Gruppe $-\text{HC}=\text{C}(\text{CH}_3)-$ steht, R^1 für einen Aminozucker der Formel 1d steht



R^3 für Wasserstoff steht, X für NMe steht und R^2 die in Tabelle 2 aufgelisteten Bedeutungen besitzt.

Gruppe 86

- 5 Verbindungen der Gruppe 86 entsprechen der allgemeinen Formel (I), in welcher A-B für eine Gruppe $-H_2C-CH_2-$ steht, R^1 für einen Aminozucker der Formel 1d steht

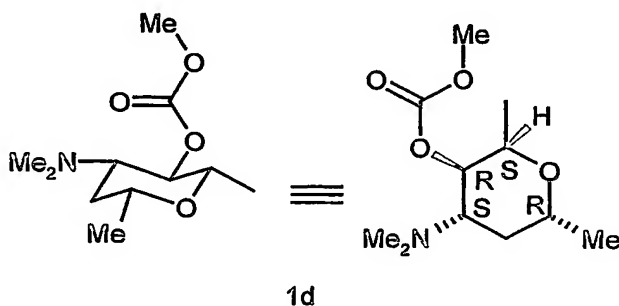


R^3 für Wasserstoff steht, X für NMe steht und R^2 die in Tabelle 2 aufgelisteten Bedeutungen besitzt.

10

Gruppe 87

Verbindungen der Gruppe 87 entsprechen der allgemeinen Formel (I), in welcher A-B für eine Gruppe $-H_2C-CH(CH_3)-$ steht, R^1 für einen Aminozucker der Formel 1d steht



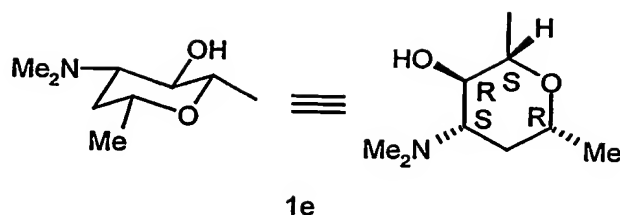
15

R^3 für Wasserstoff steht, X für NMe steht und R^2 die in Tabelle 2 aufgelisteten Bedeutungen besitzt.

Gruppe 88

- 20 Verbindungen der Gruppe 88 entsprechen der allgemeinen Formel (I), in welcher A-B für eine Gruppe $-HC=CH-$ steht, R^1 für einen Aminozucker der Formel 1e steht

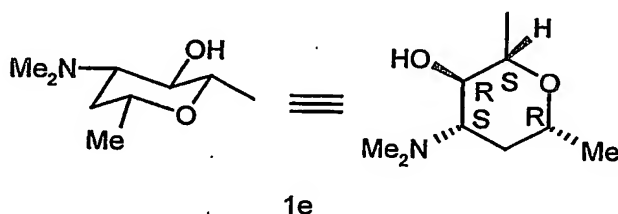
- 51 -



R^3 für Wasserstoff steht, X für NMe steht und R^2 die in Tabelle 2 aufgelisteten Bedeutungen besitzt.

5 Gruppe 89

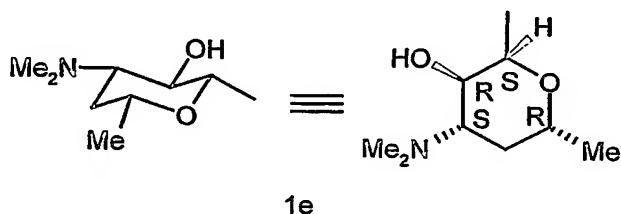
Verbindungen der Gruppe 89 entsprechen der allgemeinen Formel (I), in welcher A-B für eine Gruppe $-\text{HC}=\text{C}(\text{CH}_3)-$ steht, R^1 für einen Aminozucker der Formel 1e steht



10 R^3 für Wasserstoff steht, X für NMe steht und R^2 die in Tabelle 2 aufgelisteten Bedeutungen besitzt.

Gruppe 90

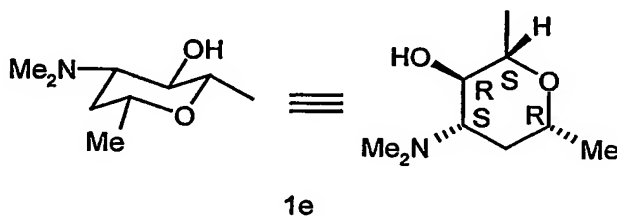
15 Verbindungen der Gruppe 90 entsprechen der allgemeinen Formel (I), in welcher A-B für eine Gruppe $-\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2-$ steht, R^1 für einen Aminozucker der Formel 1e steht



R^3 für Wasserstoff steht, X für NMe steht und R^2 die in Tabelle 2 aufgelisteten Bedeutungen besitzt.

Gruppe 91

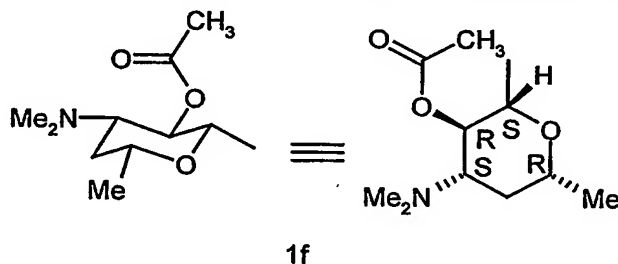
Verbindungen der Gruppe 91 entsprechen der allgemeinen Formel (I), in welcher A-B für eine Gruppe $-\text{H}_2\text{C}-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ steht, R^1 für einen Aminozucker der Formel 1e steht



R^3 für Wasserstoff steht, X für NMe steht und R^2 die in Tabelle 2 aufgelisteten Bedeutungen besitzt.

Gruppe 92

Verbindungen der Gruppe 92 entsprechen der allgemeinen Formel (I), in welcher A-B für eine Gruppe $-\text{HC}=\text{CH}-$ steht, R^1 für einen Aminozucker der Formel 1f steht

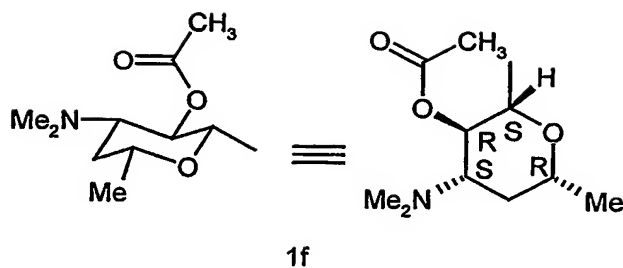


R^3 für Wasserstoff steht, X für NMe steht und R^2 die in Tabelle 2 aufgelisteten Bedeutungen besitzt.

Gruppe 93

Verbindungen der Gruppe 93 entsprechen der allgemeinen Formel (I), in welcher A-B für eine Gruppe $-\text{HC}=\text{C}(\text{CH}_3)-$ steht, R^1 für einen Aminozucker der Formel 1f steht

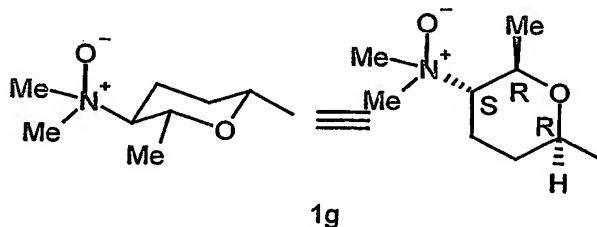
- 53 -



R^3 für Wasserstoff steht, X für NMe steht und R^2 die in Tabelle 2 aufgelisteten Bedeutungen besitzt.

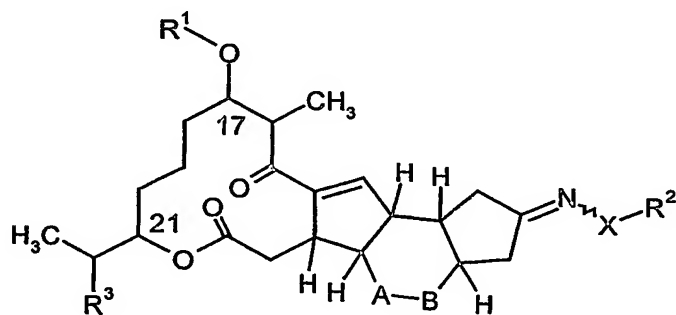
5 Gruppe 94

Verbindungen der Gruppe 94 entsprechen der allgemeinen Formel (I), in welcher A-B für eine Gruppe $-HC=CH-$ steht, R^1 für einen Aminozucker der Formel 1g steht



R^3 für Wasserstoff steht, X für NMe steht und R^2 die in Tabelle 2 aufgelisteten Bedeutungen besitzt.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch ein Verfahren zum Herstellen der neuen 9-Ketospinosyn-Derivate der allgemeinen Formel (I),



(I) und deren Salze,

in welcher

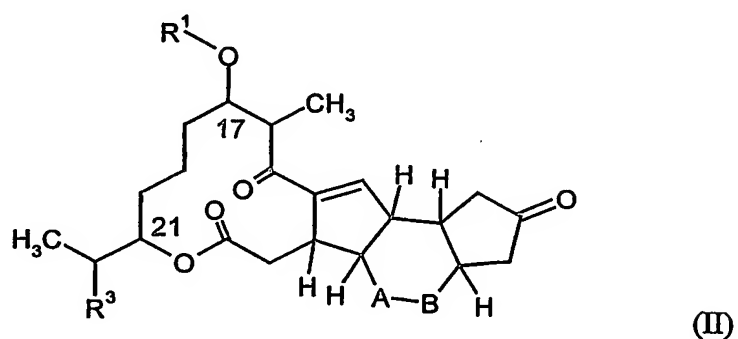
- 54 -

R^1 , R^2 , R^3 , X und A-B die vorstehend angegebenen Bedeutungen besitzen,

wobei man

5

die 9-Ketospinosyn-Derivate der allgemeinen Formel (II)



10 in welcher

R^1 , R^3 und A-B die vorstehend angegebenen Bedeutungen besitzen,

mit Aminoverbindungen der allgemeinen Formel (III)

15



in welcher

R^2 und X die vorstehend angegebenen Bedeutungen besitzen,

20

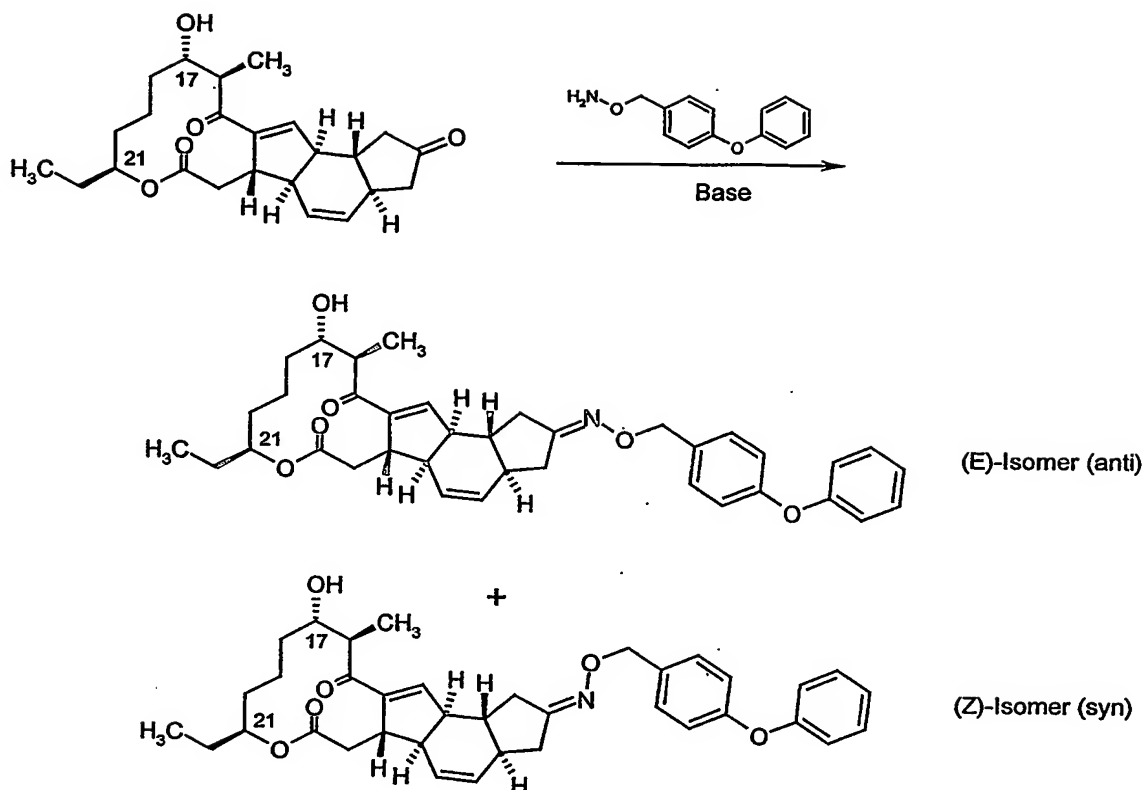
in Gegenwart eines basischen Hilfsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt.

Methoden zur Einführung von gegebenenfalls substituierten Iminofunktionen sind
25 aus der Literatur hinreichend bekannt (vgl. A. Lachman, Org. Synth., Coll. Vol. II,

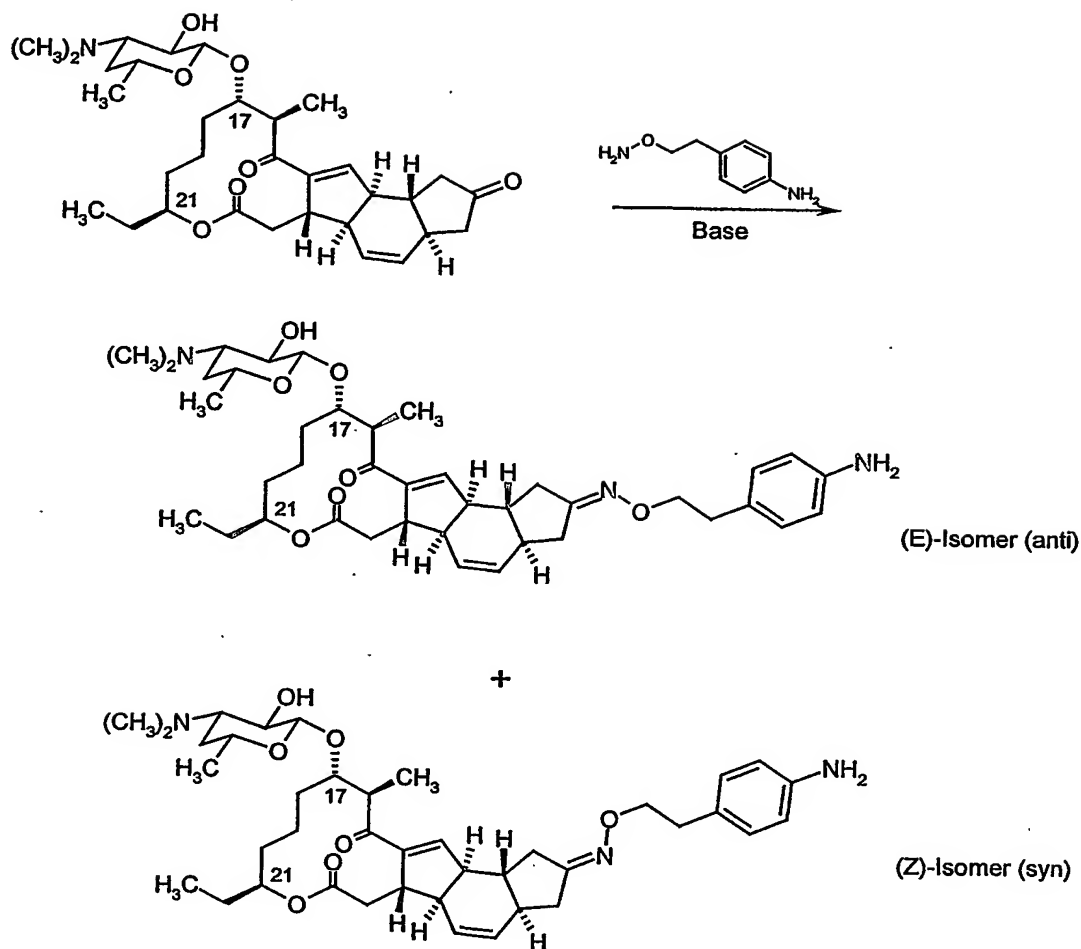
1943, S. 70; W. L. Semon, Org. Synth., Coll. Vol. 1, 1941, S. 318; Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Bd. X/4, G. Thieme Verlag, Stuttgart New York, S. 55).

- 5 Es wurde nun überraschenderweise gefunden, dass auch die neuen erfindungsgemäßen 9-Ketospinosyn-Derivate der allgemeinen Formel (I) aus entsprechenden 9-Ketospinosyn-Derivaten mit Aminoverbindungen der allgemeinen Formel (III) mittels Carbonylreaktion erhalten werden können.
- 10 Nachfolgend wird das erfindungsgemäße Verfahren anhand ausgewählter Beispiele erläutert (vgl. auch Herstellungsbeispiele).

- Setzt man bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zum Herstellen der neuen 9-Ketospinosyn-Derivate der allgemeinen Formel (I) als Verbindungen der allgemeinen Formel (II) das 9-Ketospinosyn A-Aglykon ($R^1 = -H$, $R^3 = -H$, A-B = $-HC=CH-$) und als Verbindung der allgemeinen Formel (III) das O-(4-Phenoxy-benzyl)-hydroxylamin ($X = O$, R^2 : $-CH_2-C_6H_4-O-C_6H_5$) ein, so lässt sich das Verfahren durch das folgende Reaktionsschema Schema 1 wiedergeben:
- 15

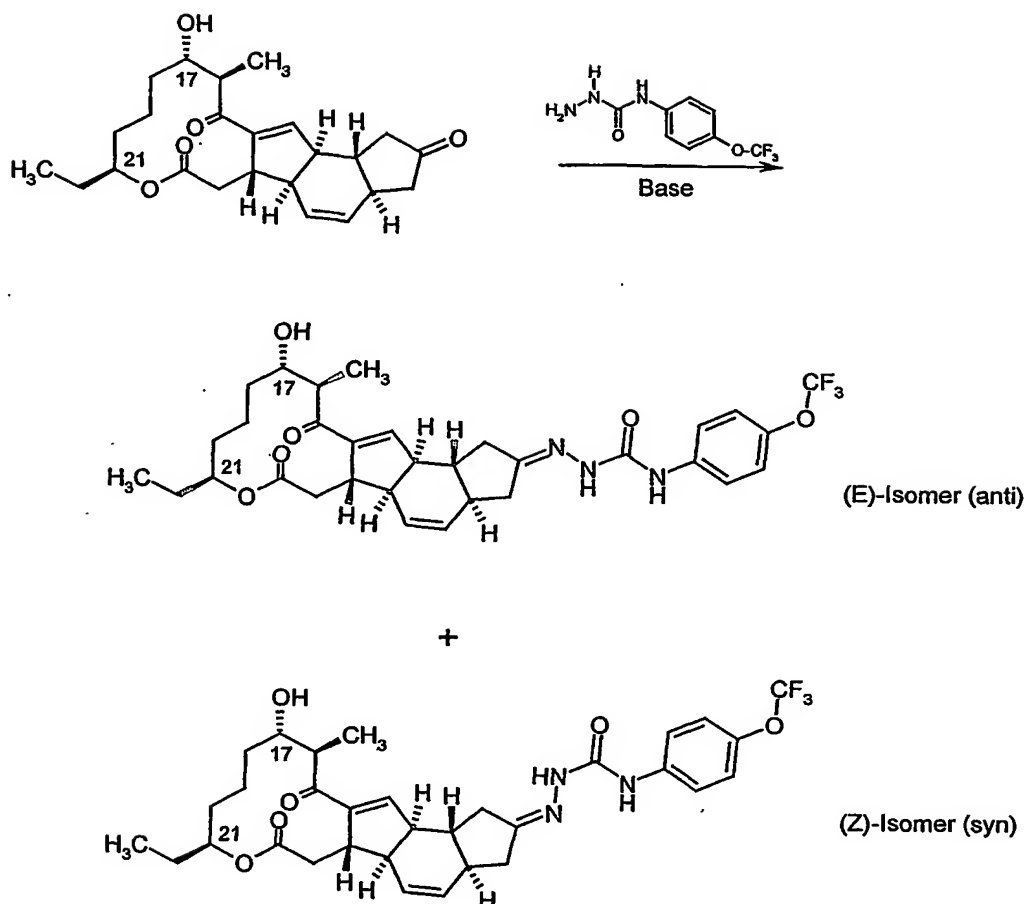
Schema 1

Setzt man in einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens zum Herstellen der neuen 9-Ketospinosyn-Derivate der allgemeinen Formel (I) als Verbindungen der allgemeinen Formel (II) das 17- β -Desosaminyl-9-ketospinosyn A-Aglykon (R^1 = D-Desosaminyl, R^3 = -H, A-B = -HC=CH-) und als Verbindung der allgemeinen Formel (III) das O-(4-Amino-benzyl)-hydroxylamin (X = O, R^2 : -CH₂-C₆H₄-NH₂) ein, so lässt sich das Verfahren durch das Reaktionsschema Schema 2 wiedergeben:

Schema 2

Bei Verwendung der Aminoverbindungen der allgemeinen Formel (III) können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren die Verbindungen der allgemeinen Formel (Ia) als ein Gemisch aus (E)-Isomer (*anti*-Form) und (Z)-Isomer (*syn*-Form) entstehen.

- 5 Setzt man in einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens zum Herstellen der neuen 9-Ketospinosyn-Derivate der allgemeinen Formel (I) als Verbindungen der allgemeinen Formel (II) das 9-Ketospinosyn A-Aglykon ($R^1 = -H$, $R^3 = -H$, A-B = $-HC=CH-$) und als Verbindung der allgemeinen Formel (III) das N-(4-Trifluoromethoxy-phenyl-semicarbazid ($X = NH$, $R^2 = -CO-NH-C_6H_4-OCF_3$) ein,
- 10 so lässt sich das Verfahren durch das Reaktionsschema Schema 3 wiedergeben:

Schema 3

5

Bei Verwendung der Aminoverbindungen der allgemeinen Formel (III) können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren die Verbindungen der allgemeinen Formel (Ia) als ein Gemisch aus (E)-Isomer (*anti*-Form) und (Z)-Isomer (*syn*-Form) entstehen.

10

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens als Ausgangsstoffe benötigten 9-Ketospinosyn-Derivate sind durch die Formel (II) allgemein definiert.

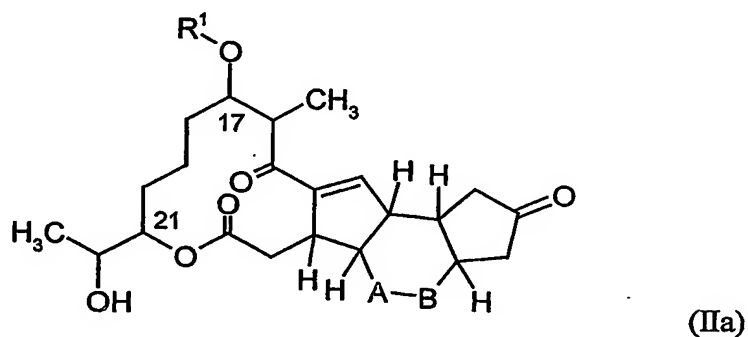
In der Formel (II) stehen R^1 und A-B vorzugsweise für diejenigen Reste, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der

allgemeinen Formel (I) als bevorzugt für diesen Substituenten oder die Gruppe genannt werden.

Die als Ausgangsstoffe verwendeten 9-Ketospinosyn-Derivate der allgemeinen Formel (II), in welcher R^3 für Wasserstoff steht, sind aus einer vorgängigen Patentanmeldung bekannt und können entsprechend *via* selektiver Oxidation mittels chemischen und biochemischen Verfahren erhalten werden (vgl. WO 02/079184).

Die als Ausgangsstoffe verwendeten 9-Ketospinosyn-Derivate der allgemeinen Formel (II), in welcher R^3 für Hydroxy steht, können beispielsweise *via* selektiver und/oder stereospezifischer Hydroxylierung, d. h. mittels Biokonversion, unter Verwendung von geeigneten Mikroorganismen oder deren Enzyme erhalten werden.

Insbesondere kann man Verbindungen der allgemeinen Formel (IIa)

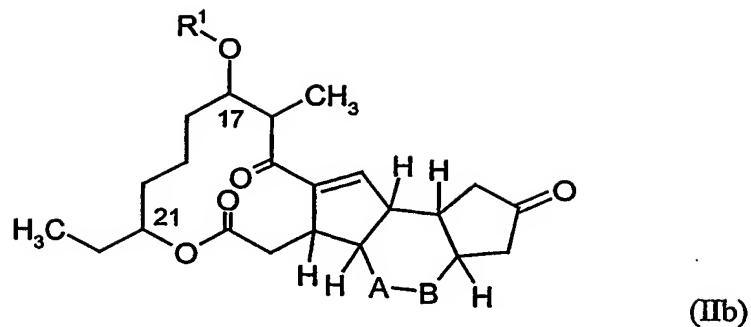


in welcher

A-B und R^1 die oben genannten Bedeutungen besitzen,

dadurch erhalten, dass man Verbindungen der allgemeinen Formel (IIb)

- 60 -



in welcher

- 5 A-B und R¹ die oben genannten Bedeutungen besitzen,

mit einem Mikroorganismus in einem wässrigen Nährmedium unter aeroben Bedingungen in Kontakt bringt.

- 10 Die Verbindungen der allgemeinen Formel (IIb) sind bekannt (vgl. Creemer L. C. et al., 1998, J. Antibiotics 51 (8): 795-800; Sparks T. C. et al., 1998, J. Econ. Entomol. 91 (6): 1277-1283; Sparks T. C. et al., 2000, Pestic. Biochem. Physiol. 67 (3): 187-197; Paquette L. A. et al., 1998, J. Am. Chem. Soc. 120 (11): 2553-2563; Evans D. A. et al., 1993, J. Am. Chem. Soc. 115 (11): 4497-4513; Crouse G. D. et al., 2001, Pest. Manag. Sci. 57 (2): 177-185; Creemer L. C. et al., 2000, J. Antibiotics 53 (2): 171-178; Sparks T. C. et al., 2000, Proc.-Beltwide Cotton Conf. Vol. 2: 1225-1229)
- 15 bzw. können nach dem in WO 01/16303 beschriebenen Verfahren hergestellt werden. In analoger Weise können die für das oben beschriebene Verfahren verwendbaren Ausgangsverbindungen ausgehend von den entsprechenden natürlichen Spinosynen
- 20 erhalten werden (vgl. PCT/EP02/07572).

Für dieses Verfahren kann beispielsweise einer der folgenden Stämme verwendet werden, die bei der Deutschen Sammlung von Mikroorganismen und Zellkulturen GmbH (DSMZ), Mascheroder Weg 1b, D-38124 Braunschweig, Deutschland, in

25 Übereinstimmung mit den Bestimmungen des Budapester Vertrages hinterlegt sind:

Name	Hinterlegungs-Nr.
<i>Streptomyces djakartensis</i>	DSM 14327
<i>Streptomyces griseofuscus</i>	DSM 14330
<i>Streptomyces caelestis</i>	DSM 14328
<i>Streptomyces antibioticus</i>	DSM 14329
<i>Streptomyces griseus</i>	DSM 14331
<i>Streptomyces aureofaciens</i>	DSM 14332

5 Das wässrige Nährmedium enthält typischerweise eine assimilierbare Kohlenstoffquelle und eine assimilierbare Stickstoffquelle.

Die Verbindungen der Formel (IIa) werden beispielsweise produziert, wenn ein Stamm aus den Arten *Streptomyces djakartensis*, *S. griseofuscus*, *S. caelestis*, *S. antibioticus*, *S. griseus* oder *S. aureofaciens* in einem wässrigen Nährmedium unter

10 aeroben Bedingungen in der Gegenwart von Verbindungen der Formel (IIb) fermentiert werden. Typischerweise werden die Mikroorganismen in einem Nährmedium, welches eine Kohlenstoffquelle und gegebenenfalls ein proteinartiges Material enthält, fermentiert. Bevorzugte Kohlenstoffquellen umfassen Glucose, braunen Zucker, Saccharose, Glycerin, Stärke, Maisstärke, Lactose, Dextrin, Melasse

15 etc. Bevorzugte Stickstoffquellen umfassen Baumwollsaatmehl, Hefe, autolytierte Bäckerhefe, feste Milchbestandteile, Sojabohnenmehl, Maismehl, pankreatische oder papainisch verdaute Spaltprodukte von Kasein, feste Destillationsbestandteile, Brühen aus tierischem Pepton, Fleisch- und Knochenstücke etc. Vorzugsweise werden Kombinationen dieser Kohlenstoff- und Stickstoffquellen verwendet.

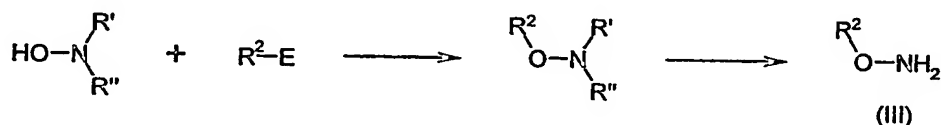
20 Spurenelemente, wie beispielsweise Zink, Magnesium, Mangan, Kobalt, Eisen etc. müssen dem Kultivierungsmedium nicht zugefügt werden, solange Leitungswasser und nicht-gereinigte Bestandteile als Mediumkomponenten verwendet werden.

- Die Herstellung der Verbindungen der allgemeinen Formel (IIa) kann bei jeder Temperatur induziert werden, die ein ausreichendes Wachstum der Mikroorganismen gewährleistet. Vorzugsweise beträgt die Temperatur zwischen 21°C und 32°C, besonders bevorzugt ungefähr 28°C. Im allgemeinen wird eine optimale Produktion der Verbindungen der Formel (IIa) innerhalb von 2 bis 4 Tagen nach Zugabe der Verbindungen der Formel (IIb) zu der Kultur erhalten. Die Produktion der erfindungsgemäßen Verbindungen kann sowohl in Schüttelflaschen als auch in Rühr-Fermentern stattfinden.
- 10 Verschiedene Verfahren können angewendet werden, um die Verbindungen aus der Fermentationsbrühe zu isolieren und zu reinigen, wie z.B. präparative Gelchromatographie, präparative Chromatographie an Reversed Phase oder präparative Absorptionschromatographie. Die Detektion kann dabei z.B. durch UV-Absorption oder Massenspektrometrie erfolgen.
- 15 Verbindungen der allgemeinen Formel (II), in welcher R^1 für einen Aminozucker der Formel 1d oder 1e steht und R^3 sowie A-B die oben angegebenen Bedeutungen besitzen, sind neu und Gegenstand der vorliegenden Erfindung.
- 20 Verbindungen der allgemeinen Formel (II), in welcher R^1 für einen Aminozucker der Formel 1a steht, R^3 für Wasserstoff oder Hydroxy steht und A-B für eine der folgenden Gruppen, $-HC=C(CH_3)-$, $-H_2C-CH_2-$ oder $-H_2C-CH(CH_3)-$, steht, sind neu und Gegenstand der vorliegenden Erfindung.
- 25 Die außerdem für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens als Ausgangsstoffe zu verwendenden Aminoverbindungen sind durch die allgemeine Formel (III) definiert.
- 30 In dieser Formel (III) haben X und R^2 die Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen Formel (I) als bevorzugt für diesen Substituenten genannt werden.

Die Aminoverbindungen der Formel (III) sind z. T. kommerziell erhältlich, teilweise bekannt und können nach bekannten Methoden (vgl. z.B. Hetaryl-methoxamine: US-A 5,489,680; DE-A 21 19 012, Alkoxyamine: EP-A 495 750; DE-A 22 06 890; D. Favara et al., Farmaco, Ed. Sci. 42 (10), 1987, S. 697) erhalten werden.

Ein allgemeiner Weg zur Herstellung von Aminoxyverbindungen (R^2 -X-, worin X = O) der Formel (III) besteht beispielsweise darin, dass ein Hydroxylamin-Derivat, das am Stickstoff eine Schutzgruppe aufweist (z.B. R' und R'' zusammen: Phthaloyl-, Isopropyliden-, α -Hydroxy-benzyliden-Gruppe), mit einer Verbindung R^2 -E (O-Alkylierung) in einem Verdünnungsmittel umgesetzt wird und anschließend eine Abspaltung der entsprechenden Schutzgruppe erfolgt. In Verbindung R^2 -E hat R^2 die gleiche Bedeutung wie vorstehend angegeben und E steht für eine nucleofuge Abgangsgruppe, beispielsweise aliphatisch oder aromatisch substituiertes Sulfonyloxy, z.B. Methansulfonyloxy, Salze der Sulfonsäure, p-Toluolsulfonyloxy (Tosyloxy), ferner aber auch z.B. Halogen, insbesondere Brom, Chlor oder Iod. (vgl. O-Alkylierung). Im nachfolgenden Schema 4 wird die Darstellung von Aminoverbindungen der Formel (III) wiedergegeben (R^2 -X, worin X = O):

20 Schema 4



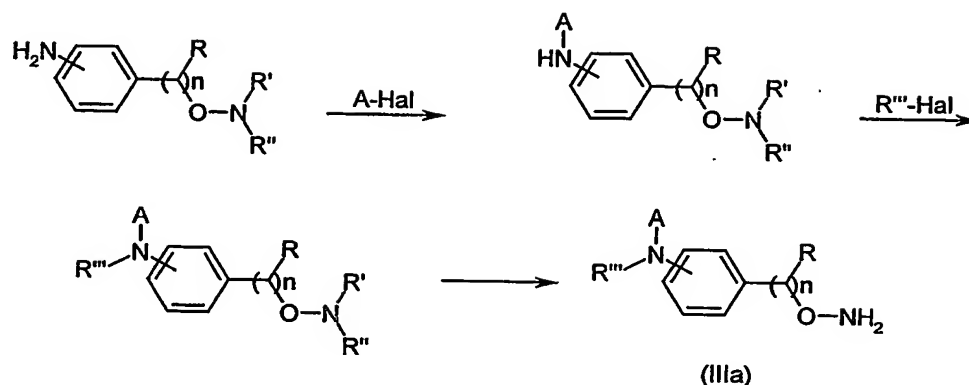
Alternativ kann man bei Verwendung einer Hydroxyverbindung (R^2 -OH, in Schema 4, E = OH) z.B. eine intermolekulare Dehydratisierungsreaktion durchführen. Insbesondere kommt dafür eine Variante der Mitsunobu-Reaktion (vgl. Synthesis 1976, S. 682) in Frage, bei der die Hydroxyverbindungen mit N-geschützten Hydroxylamin-Derivaten, wie z.B. N-Hydroxyphthalimid, N-Hydroxy-5-norbornen-

2,3-dicarbonssäureimid oder Acethydroxamsäure-ethylester, und z.B. Triphenylphosphin und N,N'-Azodicarbonssäurediethyl-ester umgesetzt werden.

5 Die Freisetzung der Verbindungen der Formel (III) kann zweckmäßig in folgender Weise durchgeführt werden: Die Hydrazinolyse kann vorzugsweise in einem Verdünnungsmittel, beispielsweise Alkohol, bei der Siedetemperatur erfolgen. Die Hydrolyse kann vorzugsweise in einer wässrigen, wässrig-alkoholischen oder alkoholischen Lösung durch mehrstündiges Erhitzen durchgeführt werden. Im Falle, dass R' und R'' zusammen eine Isopropylidengruppe bedeuten, kann von der sauren
10 Hydrolyse und, im Falle, dass R' und R'' zusammen eine α -Hydroxy-benzyliden-Gruppe bedeuten oder R'' eine Carbethoxygruppe bedeutet, kann sowohl von der alkalischen als auch von der sauren Hydrolyse Gebrauch gemacht werden (vgl. DE-A 21 19 012; D. Favara et al., Farmaco, Ed. Sci. 42 (10), (1987) S. 697).

15 Zur Herstellung der Salze werden bevorzugt anorganische Säuren, wie Salzsäure, bzw. Schwefelsäure in ethanolischer oder isopropanolischer Lösung, verwendet.

Erfindungsgemäß kann gegebenenfalls für den Rest R² auch ein gegebenenfalls substituierter Arylrest oder Arylalkylrest stehen. Im Falle eines aminosubstituierten Arylrest oder Arylalkylrestes für R², ist die aromatische NH₂-Gruppe nach allgemein bekannten Methoden modifizierbar. Vorteilhafterweise können die Acylierungsreaktionen, Alkylierungsreaktionen oder Sulfonylierungsreaktionen bereits im geschützten Indermediat R'R''N-O-R² und in Gegenwart von basischen Reaktionshilfsmitteln und in Gegenwart geeigneter Verdünnungsmittel durchgeführt werden. Die
20 Freisetzung der Verbindungen der allgemeinen Formel (IIIa) kann nach den weiter oben genannten Methoden erfolgen (vgl. auch Schema 5):
25

Schema 5

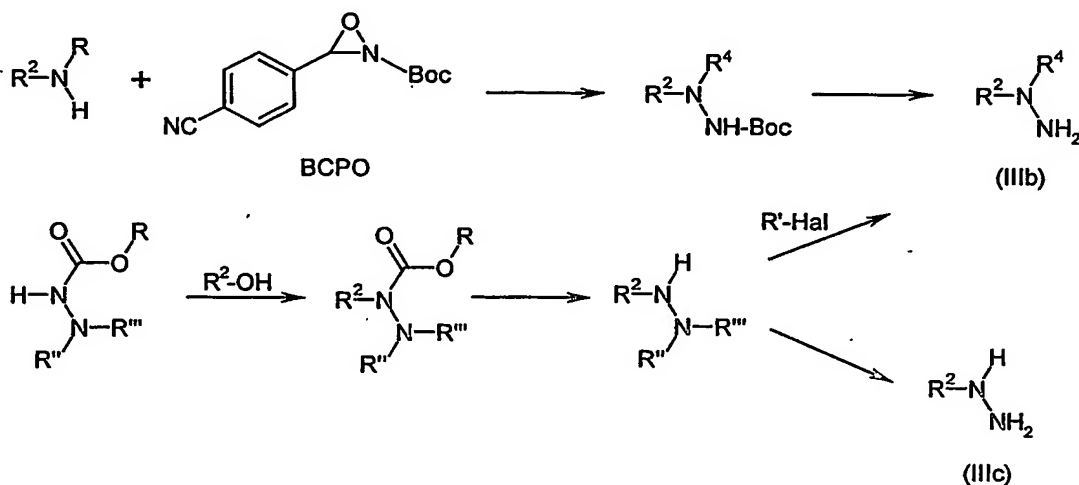
A = SO₂-R¹ (z.B. R¹ = Halalkyl, Alkyl, Aryl, Arylalkyl)
CO-R¹, CO-O-R¹

R = H, Methyl

R''' = Halalkyl, Alkyl, Arylalkyl, Acyl

n = 1, 2

Ein allgemeiner Weg zur Herstellung von Aminoxyverbindungen (R²-X-, worin X = NH, NR⁴) der Formel (III) besteht beispielsweise darin, dass eine geeignete primäre oder sekundäre Aminoverbindungen mit einem N-tert-Butyloxycarbonyl (Boc) Transferreagens, beispielsweise dem kommerziell erhältlichen N-Boc-3-(4-Cyanophenyl)oxaziridin (BCPO), nach bekannten Methoden (J. Vidal et al., J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1991, 435-437; J. Org. Chem. 1993, 58, 4791-4793) umgesetzt wird. Alternativ kann als geeignete Startkomponente auch das kommerziell erhältliche N-(Boc-amino)phthalimid oder N-(Benzyloxycarbonylamino)phthalimid verwendet werden (N. Brosse et al., J. Org. Chem. 2001, 66, 2869). Hierbei kann der Rest R² mittels Mitsunobu-Reaktion oder N-Alkylierung eingebracht werden. Nach Abspaltung der Schutzgruppen (Boc, Benzyloxycarbonyl) können die Hydrazine für die erfindungsgemäße Reaktion eingesetzt werden (vgl. auch Schema 6).

Schema 6

Die Umsetzung der 9-Ketospinosyn-Derivate der allgemeinen Formel (II) mit den Aminoverbindungen der allgemeinen Formel (III) führt man vorzugsweise in Gegenwart eines basischen Reaktionshilfsmittels unter Verwendung von Verdünnungsmitteln durch.

5

Als basische Reaktionshilfsmittel zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens können alle geeigneten Säurebindemittel eingesetzt werden, wie Amine, insbesondere tertiäre Amine sowie Alkali- und Erdalkaliverbindungen.

- 10 Beispielhaft seien dafür erwähnt die Hydroxide, Oxide und Carbonate des Lithiums, Natriums, Kaliums, Magnesiums, Calciums und Bariums, ferner weitere basische Verbindungen wie Amidinbasen oder Guanidinbasen wie 7-Methyl-1,5,7-triazabicyclo(4.4.0)dec-5-en (MTBD); Diazabicyclo(4.3.0)nonen (DBN), Diazabicyclo(2.2.2)-octan (DABCO), 1,8-Diaza-bicyclo(5.4.0)undecen (DBU) Cyclohexyl-tetra-
- 15 butylguanidin (CyTBG), Cyclohexyltetramethylguanidin (CyTMG), N,N,N,N-Tetramethyl-1,8-naphthalindiamin, Pentamethylpiperidin, tertiäre Amine wie Triethylamin, Trimethylamin, Tribenzylamin, Triisopropylamin, Tributylamin, Tribenzylamin, Tricyclohexylamin, Triamylamin, Trihexylamin, N,N-Dimethyl-anilin, N,N-Dimethyl-toluidin, N,N-Dimethyl-p-aminopyridin, N-Methyl-pyrrolidin, N-Methyl-

piperidin, N-Methyl-imidazol, N-Methyl-pyrrol, N-Methyl-morpholin, N-Methyl-hexamethylenimin, Pyridin, 4-Pyrrolidinopyridin, 4-Dimethylamino-pyridin, Chinolin, α -Picolin, β -Picolin, Isochinolin, Pyrimidin, Acridin, N,N,N',N'-Tetramethylendiamin, N,N',N'-Tetraethylendiamin, Chinoxalin, N-Propyl-diisopropylamin, N-Ethyl-diisopropylamin, N,N'-Dimethylcyclo-hexyl-amin, 2,6-Lutidin, 2,4-Lutidin oder Triethylendiamin.

Vorzugsweise finden aromatische Amine, insbesondere Pyridin, oder tertiären Amine, insbesondere Trialkylamine, wie Triethylamin, N,N-Diisopropyl-ethylamin, N-Propyl-diisopropylamin, N,N'-Dimethylcyclohexyl-amin oder N-Methylmorpholin, Verwendung.

Im Allgemeinen ist es vorteilhaft das erfindungsgemäße Verfahren in Gegenwart von Verdünnungsmitteln durchzuführen. Verdünnungsmittel werden vorteilhaft in einer solchen Menge eingesetzt, dass das Reaktionsgemisch während des ganzen Verfahrens gut rührbar bleibt. Als Verdünnungsmittel zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens kommen alle inerten organischen Lösungsmittel in Frage.

Als Beispiele sind zu nennen: Halogenkohlenwasserstoffe, insbesondere Chlorkohlenwasserstoffe, wie Tetrachlorethylen, Tetrachlorethan, Dichlorpropan, Methylenchlorid, Dichlorbutan, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Trichlorethan, Trichlorethylen, Pentachlorethan, Difluorbenzol, 1,2-Dichlor-ethan, Chlorbenzol, Brombenzol, Dichlorbenzol, Chlortoluol, Trichlorbenzol; Alkohole wie Methanol, Ethanol, Isopropanol, Butanol; Ether wie Ethylpropylether, Methyl-tert-butylether, n-Butylether, Anisol, Phenetol, Cyclohexylmethylether, Dimethylether, Diethylether, Dipropylether, Diisopropylether, Di-n-butylether, Diisobutylether, Diisoamylether, Ethylenglycol-dimethylether, Tetrahydrofuran, Dioxan, Dichlordiethylether und Polyether des Ethylenoxids und/oder Propylenoxids: Amine wie Trimethyl-, Triethyl-, Tripropyl-, Tributylamin, N-Methyl-morpholin, Pyridin und Tetramethylen-

diamin, Nitrokohlenwasser-stoffe wie Niromethan, Nitroethan, Nitropropan, Nitrobenzol, Chlornitrobenzol, o-Nitrotoluol; Nitrile wie Acetonitril, Propionitril, Butyronitril, Isobutyronitril, Benzonitril, m-Chlorbenzonitril sowie Verbindungen wie Tetrahydrothiophendioxid und Dimethylsulfoxid, Tetramethylsulfoxid, Dipropylsulfoxid, Benzylmethylsulfoxid, Diisobutylsulfoxid, Dibutylsulfoxid, Diisoamylsulfoxid; Sulfone wie Dimethyl-, Diethyl-, Dipropyl-, Dibutyl-, Diphenyl-, Dihexyl-, Methylethyl-, Ethylpropyl-, Ethylisobutyl- und Pentamethylensulfon; aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe wie Pentan, Hexan, Heptan, Oktan, Nonan und technische Kohlenwasserstoffe, beispielsweise sogenannte White Spirits mit Komponenten mit Siedepunkten im Bereich beispielsweise von 40°C bis 250°C, Cymol, Benzinfraktionen innerhalb eines Siedepunktintervalles von 70°C bis 190°C, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Petrolether, Ligroin, Octan, Benzol, Toluol, Chlorbenzol, Brombenzol, Nitrobenzol, Xylol; Ester wie Methyl-, Ethyl-, Butyl-, Isobutylacetat, sowie Dimethyl-, Dibutyl-, Ethylencarbonat; Amide wie Hexamethylenphosphortriamid, Formamid, N-Methyl-formamid, N,N-Dimethyl-formamid, N,N-Dipropylformamid, N,N-Dibutylformamid, N-Methyl-pyrrolidin, N-Methyl-caprolactam, 1,3-Dimethyl-3,4,5,6-tetrahydro-2(1H)-pyrimidin, Octylpyrrolidon, Octylcaprolactam, 1,3-Dimethyl-2-imidazolindion, N-Formyl-piperidin, N,N'-1,4-Diformylpiperazin; Ketone wie Aceton, Acetophenon, Methylethylketon, Methylbutylketon.

Selbstverständlich kann man in das erfindungsgemäße Verfahren auch Gemische der genannten Lösungs- und Verdünnungsmittel einsetzen.

Bevorzugte Verdünnungsmittel zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens sind jedoch Amine wie Trimethyl-, Triethyl-, Tripropyl-, Tributylamin, N-Methyl-morpholin und Pyridin, Amide wie N,N-Dimethylformamid, N,N-Dipropylformamid, N,N-Dibutylformamid oder N-Methyl-pyrrolidin.

Die Umsetzung von Aminoverbindungen der allgemeinen Formel (III) kann durchgeführt werden, indem man 17- β -Desosaminy-9-ketospinosyn- und die 9-Ketospinosyn-Aglykon-Derivate der allgemeinen Formel (II) in Gegenwart einer Aminoverbindung der allgemeinen Formel (III) in Gegenwart eines angegebenen basischen Reaktionshilfsmittels und gegebenenfalls in einem der angegebenen Verdünnungsmittel umsetzt.

Die Reaktionsdauer beträgt vorzugsweise zwischen 10 Minuten und 48 Stunden. Die Umsetzung erfolgt vorzugsweise bei Temperaturen zwischen -10°C und +200°C, bevorzugt zwischen +10°C und +180°C, besonders bevorzugt bei Raumtemperatur. Es kann grundsätzlich unter Normaldruck gearbeitet werden. Vorzugsweise arbeitet man bei Normaldruck oder bei Drucken bis zu 15 bar und gegebenenfalls unter Schutzgasatmosphäre (Stickstoff oder Helium).

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens setzt man zur Oximbildung in der der allgemeinen Formeln (II) im Allgemeinen 0,5 bis 7,0 Mol, vorzugsweise 1,0 bis 5,0 Mol, besonders bevorzugt 1,5 bis 2,5 Mol an Aminoverbindung der allgemeinen Formel (III) ein.

Nach vollendeter Umsetzung wird der gesamte Reaktionsansatz im Vakuum eingengt und in üblicher Weise durch mittels Säulenchromatographie gereinigt (vgl. auch die Herstellungsbeispiele).

Die Wirkstoffe eignen sich bei guter Pflanzenverträglichkeit, günstiger Warmblüttoxizität und guter Umweltverträglichkeit zum Schutz von Pflanzen und Pflanzenorganen, zur Steigerung der Ernteerträge, Verbesserung der Qualität des Erntegutes und zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, insbesondere Insekten, Spinnentieren und Nematoden, die in der Landwirtschaft, in Forsten, in Gärten und Freizeiteinrichtungen, im Vorrats- und Materialschutz sowie auf dem Hygienesektor vorkommen. Sie können vorzugsweise als Pflanzenschutzmittel eingesetzt werden. Sie

sind gegen normal sensible und resistente Arten sowie gegen alle oder einzelne Entwicklungsstadien wirksam. Zu den oben erwähnten Schädlingen gehören:

5 Aus der Ordnung der Isopoda z.B. *Oniscus asellus*, *Armadillidium vulgare*, *Porcellio scaber*.

Aus der Ordnung der Diplopoda z.B. *Blaniulus guttulatus*.

10 Aus der Ordnung der Chilopoda z.B. *Geophilus carpophagus*, *Scutigera* spp..

Aus der Ordnung der Symphyla z.B. *Scutigera* spp..

Aus der Ordnung der Thysanura z.B. *Lepisma saccharina*.

15 Aus der Ordnung der Collembola z.B. *Onychiurus armatus*.

Aus der Ordnung der Orthoptera z.B. *Acheta domesticus*, *Gryllotalpa* spp., *Locusta migratoria migratorioides*, *Melanoplus* spp., *Schistocerca gregaria*.

20 Aus der Ordnung der Blattaria z.B. *Blatta orientalis*, *Periplaneta americana*, *Leucophaea maderae*, *Blattella germanica*.

Aus der Ordnung der Dermaptera z.B. *Forficula auricularia*.

25 Aus der Ordnung der Isoptera z.B. *Reticulitermes* spp.

Aus der Ordnung der Phthiraptera z.B. *Pediculus humanus corporis*, *Haematopinus* spp., *Linognathus* spp., *Trichodectes* spp., *Damalinia* spp.

30 Aus der Ordnung der Thysanoptera z.B. *Hercinothrips femoralis*, *Thrips tabaci*, *Thrips palmi*, *Frankliniella accidentalis*.

Aus der Ordnung der Heteroptera z.B. Eurygaster spp., Dysdercus intermedius, Piesma quadrata, Cimex lectularius, Rhodnius prolixus, Triatoma spp.

- 5 Aus der Ordnung der Homoptera z.B. Aleurodes brassicae, Bemisia tabaci, Trialeurodes vaporariorum, Aphis gossypii, Brevicoryne brassicae, Cryptomyzus ribis, Aphis fabae, Aphis pomi, Eriosoma lanigerum, Hyalopterus arundinis, Phylloxera vastatrix, Pemphigus spp., Macrosiphum avenae, Myzus spp., Phorodon humuli, Rhopalosiphum padi, Empoasca spp., Euscelis bilobatus, Nephotettix
- 10 cincticeps, Lecanium corni, Saissetia oleae, Laodelphax striatellus, Nilaparvata lugens, Aonidiella aurantii, Aspidiotus hederae, Pseudococcus spp., Psylla spp.

- Aus der Ordnung der Lepidoptera z.B. Pectinophora gossypiella, Bupalus piniarius, Cheimantobia brumata, Lithocolletis blancardella, Hyponomeuta padella, Plutella
- 15 xylostella, Malacosoma neustria, Euproctis chrysorrhoea, Lymantria spp., Bucculatrix thurberiella, Phyllocnistis citrella, Agrotis spp., Euxoa spp., Feltia spp., Earias insulana, Heliothis spp., Mamestra brassicae, Panolis flammea, Spodoptera spp., Trichoplusia ni, Carpocapsa pomonella, Pieris spp., Chilo spp., Pyrausta nubilalis, Ephestia kuehniella, Galleria mellonella, Tineola bisselliella, Tinea
- 20 pellionella, Hofmannophila pseudospretella, Cacoecia podana, Capua reticulana, Choristoneura fumiferana, Clysia ambiguella, Homona magnanima, Tortrix viridana, Cnaphalocerus spp., Oulema oryzae.

- Aus der Ordnung der Coleoptera z.B. Anobium punctatum, Rhizopertha dominica,
- 25 Bruchidius obtectus, Acanthoscelides obtectus, Hylotrupes bajulus, Agelastica alni, Leptinotarsa decemlineata, Phaedon cochleariae, Diabrotica spp., Psylliodes chrysocephala, Epilachna varivestis, Atomaria spp., Oryzaephilus surinamensis, Anthonomus spp., Sitophilus spp., Otiorrhynchus sulcatus, Cosmopolites sordidus, Ceuthorrhynchus assimilis, Hypera postica, Dermestes spp., Trogoderma spp.,
- 30 Anthrenus spp., Attagenus spp., Lyctus spp., Meligethes aeneus, Ptinus spp., Niptus hololeucus, Gibbium psyllioides, Tribolium spp., Tenebrio molitor, Agriotes spp.,

Conoderus spp., Melolontha melolontha, Amphimallon solstitialis, Costelytra zealandica, Lissorhoptrus oryzophilus.

5 Aus der Ordnung der Hymenoptera z.B. Diprion spp., Hoplocampa spp., Lasius spp.,
Monomorium pharaonis, Vespa spp.

10 Aus der Ordnung der Diptera z.B. Aedes spp., Anopheles spp., Culex spp.,
Drosophila melanogaster, Musca spp., Fannia spp., Calliphora erythrocephala,
Lucilia spp., Chrysomyia spp., Cuterebra spp., Gastrophilus spp., Hyppobosca spp.,
Stomoxys spp., Oestrus spp., Hypoderma spp., Tabanus spp., Tannia spp., Bibio
hortulanus, Oscinella frit, Phorbia spp., Pegomyia hyoscyami, Ceratitis capitata,
Dacus oleae, Tipula paludosa, Hylemyia spp., Liriomyza spp.

15 Aus der Ordnung der Siphonaptera z.B. Xenopsylla cheopis, Ceratophyllus spp.

20 Aus der Klasse der Arachnida z.B. Scorpio maurus, Latrodectus mactans, Acarus
siro, Argas spp., Ornithodoros spp., Dermanyssus gallinae, Eriophyes ribis,
Phyllocoptura oleivora, Boophilus spp., Rhipicephalus spp., Amblyomma spp.,
Hyalomma spp., Ixodes spp., Psoroptes spp., Chorioptes spp., Sarcoptes spp.,
Tarsonemus spp., Bryobia praetiosa, Panonychus spp., Tetranychus spp.,
Hemitarsonemus spp., Brevipalpus spp.

25 Zu den pflanzenparasitären Nematoden gehören z.B. Pratylenchus spp., Radopholus
similis, Ditylenchus dipsaci, Tylenchulus semipenetrans, Heterodera spp., Globodera
spp., Meloidogyne spp., Aphelenchoides spp., Longidorus spp., Xiphinema spp.,
Trichodorus spp., Bursaphelenchus spp.

30 Die erfindungsgemäßen Stoffe weisen eine starke mikrobizide Wirkung auf und
können zur Bekämpfung von unerwünschten Mikroorganismen, wie Fungi und
Bakterien, im Pflanzenschutz und im Materialschutz eingesetzt werden.

Fungizide lassen sich im Pflanzenschutz zur Bekämpfung von Plasmodiophoromycetes, Oomycetes, Chytridiomycetes, Zygomycetes, Ascomycetes, Basidiomycetes und Deuteromycetes einsetzen.

- 5 Bakterizide lassen sich im Pflanzenschutz zur Bekämpfung von Pseudomonadaceae, Rhizobiaceae, Enterobacteriaceae, Corynebacteriaceae und Streptomycetaceae einsetzen.

- 10 Beispielhaft aber nicht begrenzend seien einige Erreger von pilzlichen und bakteriellen Erkrankungen, die unter die oben aufgezählten Oberbegriffe fallen, genannt:

Xanthomonas-Arten, wie beispielsweise *Xanthomonas campestris* pv. *oryzae*;

- 15 Pseudomonas-Arten, wie beispielsweise *Pseudomonas syringae* pv. *lachrymans*;

Erwinia-Arten, wie beispielsweise *Erwinia amylovora*;

Pythium-Arten, wie beispielsweise *Pythium ultimum*;

- 20 Phytophthora-Arten, wie beispielsweise *Phytophthora infestans*;

Pseudoperonospora-Arten, wie beispielsweise *Pseudoperonospora humuli* oder *Pseudoperonospora cubensis*;

- 25 Plasmopara-Arten, wie beispielsweise *Plasmopara viticola*;

Bremia-Arten, wie beispielsweise *Bremia lactucae*;

Peronospora-Arten, wie beispielsweise *Peronospora pisi* oder *P. brassicae*;

30

Erysiphe-Arten, wie beispielsweise *Erysiphe graminis*;

Sphaerotheca-Arten, wie beispielsweise Sphaerotheca fuliginea;

Podosphaera-Arten, wie beispielsweise Podosphaera leucotricha;

5

Venturia-Arten, wie beispielsweise Venturia inaequalis;

Pyrenophora-Arten, wie beispielsweise Pyrenophora teres oder P. graminea
(Konidienform: Drechslera, Syn: Helminthosporium);

10

Cochliobolus-Arten, wie beispielsweise Cochliobolus sativus
(Konidienform: Drechslera, Syn: Helminthosporium);

Uromyces-Arten, wie beispielsweise Uromyces appendiculatus;

15

Puccinia-Arten, wie beispielsweise Puccinia recondita;

Sclerotinia-Arten, wie beispielsweise Sclerotinia sclerotiorum;

20 Tilletia-Arten, wie beispielsweise Tilletia caries;

Ustilago-Arten, wie beispielsweise Ustilago nuda oder Ustilago avenae;

Pellicularia-Arten, wie beispielsweise Pellicularia sasakii;

25

Pyricularia-Arten, wie beispielsweise Pyricularia oryzae;

Fusarium-Arten, wie beispielsweise Fusarium culmorum;

30 Botrytis-Arten, wie beispielsweise Botrytis cinerea;

Septoria-Arten, wie beispielsweise *Septoria nodorum*;

Leptosphaeria-Arten, wie beispielsweise *Leptosphaeria nodorum*;

5 Cercospora-Arten, wie beispielsweise *Cercospora canescens*;

Alternaria-Arten, wie beispielsweise *Alternaria brassicae*;

Pseudocercospora-Arten, wie beispielsweise *Pseudocercospora herpotrichoides*.

10

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe weisen auch eine stärkende Wirkung in Pflanzen auf. Sie eignen sich daher zur Mobilisierung pflanzeigener Abwehrkräfte gegen Befall durch unerwünschte Mikroorganismen.

15

Unter pflanzenstärkenden (resistenzinduzierenden) Stoffen sind im vorliegenden Zusammenhang solche Substanzen zu verstehen, die in der Lage sind, das Abwehrsystem von Pflanzen so zu stimulieren, dass die behandelten Pflanzen bei nachfolgender Inokulation mit unerwünschten Mikroorganismen weitgehende Resistenz gegen diese Mikroorganismen entfalten.

20

Unter unerwünschten Mikroorganismen sind im vorliegenden Fall phytopathogene Pilze, Bakterien und Viren zu verstehen. Die erfindungsgemäßen Stoffe können also eingesetzt werden, um Pflanzen innerhalb eines gewissen Zeitraumes nach der Behandlung gegen den Befall durch die genannten Schaderreger zu schützen. Der Zeitraum, innerhalb dessen Schutz herbeigeführt wird, erstreckt sich im Allgemeinen von 1 bis 10 Tage, vorzugsweise 1 bis 7 Tage nach der Behandlung der Pflanzen mit den Wirkstoffen.

25

Die gute Pflanzenverträglichkeit der Wirkstoffe in den zur Bekämpfung von Pflanzenkrankheiten notwendigen Konzentrationen erlaubt eine Behandlung von oberirdischen Pflanzenteilen, von Pflanz- und Saatgut, und des Bodens.

30

Erfindungsgemäß können alle Pflanzen und Pflanzenteile behandelt werden. Unter Pflanzen werden hierbei alle Pflanzen und Pflanzenpopulationen verstanden, wie erwünschte und unerwünschte Wildpflanzen oder Kulturpflanzen (einschließlich natürlich vorkommender Kulturpflanzen). Kulturpflanzen können Pflanzen sein, die durch konventionelle Züchtungs- und Optimierungsmethoden oder durch biotechnologische und gentechnologische Methoden oder Kombinationen dieser Methoden erhalten werden können, einschließlich der transgenen Pflanzen und einschließlich der durch Sortenschutzrechte schützbaren oder nicht schützbaren Pflanzensorten. Unter Pflanzenteilen sollen alle oberirdischen und unterirdischen Teile und Organe der Pflanzen, wie Spross, Blatt, Blüte und Wurzel verstanden werden, wobei beispielhaft Blätter, Nadeln, Stengel, Stämme, Blüten, Fruchtkörper, Früchte und Samen sowie Wurzeln, Knollen und Rhizome aufgeführt werden. Zu den Pflanzenteilen gehört auch Erntegut sowie vegetatives und generatives Vermehrungsmaterial, beispielsweise Stecklinge, Knollen, Rhizome, Ableger und Samen.

Besonders bevorzugt werden erfindungsgemäß Pflanzen der jeweils handelsüblichen oder in Gebrauch befindlichen Pflanzensorten behandelt. Unter Pflanzensorten versteht man Pflanzen mit neuen Eigenschaften ("Traits"), die sowohl durch konventionelle Züchtung, durch Mutagenese oder durch rekombinante DNA-Techniken gezüchtet worden sind. Dies können Sorten, Rassen, Bio- und Genotypen sein.

Je nach Pflanzenarten bzw. Pflanzensorten, deren Standort und Wachstumsbedingungen (Böden, Klima, Vegetationsperiode, Ernährung) können durch die erfindungsgemäße Behandlung auch überadditive ("synergistische") Effekte auftreten. So sind beispielsweise erniedrigte Aufwandmengen und/oder Erweiterungen des Wirkungsspektrums und/oder eine Verstärkung der Wirkung der erfindungsgemäß verwendbaren Stoffe und Mittel, besseres Pflanzenwachstum, erhöhte Toleranz gegenüber hohen oder niedrigen Temperaturen, erhöhte Toleranz gegen Trockenheit oder gegen Wasser- bzw. Bodensalzgehalt, erhöhte Blühleistung, erleichterte Ernte, Be-

beschleunigung der Reife, höhere Ernteerträge, höhere Qualität und/oder höherer Ernährungswert der Ernteprodukte, höhere Lagerfähigkeit und/oder Bearbeitbarkeit der Ernteprodukte möglich, die über die eigentlich zu erwartenden Effekte hinausgehen.

5 Zu den bevorzugten erfindungsgemäß zu behandelnden transgenen (gentechnologisch erhaltenen) Pflanzen bzw. Pflanzensorten gehören alle Pflanzen, die durch die gentechnologische Modifikation genetisches Material erhielten, welches diesen Pflanzen besondere vorteilhafte wertvolle Eigenschaften ("Traits") verleiht. Beispiele für solche Eigenschaften sind besseres Pflanzenwachstum, erhöhte Toleranz
10 gegenüber hohen oder niedrigen Temperaturen, erhöhte Toleranz gegen Trockenheit oder gegen Wasser- bzw. Bodensalzgehalt, erhöhte Blühleistung, erleichterte Ernte, Beschleunigung der Reife, höhere Ernteerträge, höhere Qualität und/oder höherer Ernährungswert der Ernteprodukte, höhere Lagerfähigkeit und/oder Bearbeitbarkeit der Ernteprodukte. Weitere und besonders hervorgehobene Beispiele für solche
15 Eigenschaften sind eine erhöhte Abwehr der Pflanzen gegen tierische und mikrobielle Schädlinge, wie gegenüber Insekten, Milben, pflanzenpathogenen Pilzen, Bakterien und/oder Viren sowie eine erhöhte Toleranz der Pflanzen gegen bestimmte herbizide Wirkstoffe. Als Beispiele transgener Pflanzen werden die wichtigen Kulturpflanzen, wie Getreide (Weizen, Reis), Mais, Soja, Kartoffel, Baumwolle,
20 Tabak, Raps sowie Obstpflanzen (mit den Früchten Äpfel, Birnen, Zitrusfrüchten und Weintrauben) erwähnt, wobei Mais, Soja, Kartoffel, Baumwolle, Tabak und Raps besonders hervorgehoben werden. Als Eigenschaften ("Traits") werden besonders hervorgehoben die erhöhte Abwehr der Pflanzen gegen Insekten, Spinnentiere, Nematoden und Schnecken durch in den Pflanzen entstehende Toxine, insbesondere
25 solche, die durch das genetische Material aus *Bacillus Thuringiensis* (z.B. durch die Gene CryIA(a), CryIA(b), CryIA(c), CryIIA, CryIIIA, CryIIIB2, Cry9c Cry2Ab, Cry3Bb und CryIF sowie deren Kombinationen) in den Pflanzen erzeugt werden (im folgenden "Bt Pflanzen"). Als Eigenschaften ("Traits") werden auch besonders hervorgehoben die erhöhte Abwehr von Pflanzen gegen Pilze, Bakterien und Viren
30 durch Systemische Akquirierte Resistenz (SAR), Systemin, Phytoalexine, Elicitoren sowie Resistenzgene und entsprechend exprimierte Proteine und Toxine. Als Eigen-

schaften ("Traits") werden weiterhin besonders hervorgehoben die erhöhte Toleranz der Pflanzen gegenüber bestimmten herbiziden Wirkstoffen, beispielsweise Imidazolinonen, Sulfonylharnstoffen, Glyphosate oder Phosphinotricin (z.B. "PAT"-Gen). Die jeweils die gewünschten Eigenschaften ("Traits") verleihenden Gene
5 können auch in Kombinationen miteinander in den transgenen Pflanzen vorkommen. Als Beispiele für "Bt Pflanzen" seien Maissorten, Baumwollsorten, Sojasorten und Kartoffelsorten genannt, die unter den Handelsbezeichnungen YIELD GARD® (z.B. Mais, Baumwolle, Soja), KnockOut® (z.B. Mais), StarLink® (z.B. Mais), Bollgard® (Baumwolle), Nucotn® (Baumwolle) und NewLeaf® (Kartoffel) vertrieben werden.
10 Als Beispiele für Herbizid tolerante Pflanzen seien Maissorten, Baumwollsorten und Sojasorten genannt, die unter den Handelsbezeichnungen Roundup Ready® (Toleranz gegen Glyphosate z.B. Mais, Baumwolle, Soja), Liberty Link® (Toleranz gegen Phosphinotricin, z.B. Raps), IMI® (Toleranz gegen Imidazolinone) und STS® (Toleranz gegen Sulfonylharnstoffe z.B. Mais) vertrieben werden. Als Herbizid
15 resistente (konventionell auf Herbizid-Toleranz gezüchtete) Pflanzen seien auch die unter der Bezeichnung Clearfield® vertriebenen Sorten (z.B. Mais) erwähnt. Selbstverständlich gelten diese Aussagen auch für in der Zukunft entwickelte bzw. zukünftig auf den Markt kommende Pflanzensorten mit diesen oder zukünftig entwickelten genetischen Eigenschaften ("Traits").

20 Die aufgeführten Pflanzen können besonders vorteilhaft erfindungsgemäß mit den Verbindungen der allgemeinen Formel (I) bzw. den erfindungsgemäßen Wirkstoffmischungen behandelt werden. Die bei den Wirkstoffen bzw. Mischungen oben angegebenen Vorzugsbereiche gelten auch für die Behandlung dieser Pflanzen. Be-
25 sondern hervorgehoben sei die Pflanzenbehandlung mit den im vorliegenden Text speziell aufgeführten Verbindungen bzw. Mischungen.

Die erfindungsgemäße Behandlung der Pflanzen und Pflanzenteile mit den Wirkstoffen erfolgt direkt oder durch Einwirkung auf deren Umgebung, Lebensraum oder
30 Lagerraum nach den üblichen Behandlungsmethoden, z.B. durch Tauchen, Sprühen,

Verdampfen, Vernebeln, Streuen, Aufstreichen und bei Vermehrungsmaterial, insbesondere bei Samen, weiterhin durch ein- oder mehrschichtiges Umhüllen.

5 Im Materialschutz lassen sich die erfindungsgemäßen Stoffe zum Schutz von technischen Materialien gegen Befall und Zerstörung durch unerwünschte Mikroorganismen einsetzen.

10 Unter technischen Materialien sind im vorliegenden Zusammenhang nichtlebende Materialien zu verstehen, die für die Verwendung in der Technik zubereitet worden sind. Beispielsweise können technische Materialien, die durch erfindungsgemäße Wirkstoffe vor mikrobieller Veränderung oder Zerstörung geschützt werden sollen, Klebstoffe, Leime, Papier und Karton, Textilien, Leder, Holz, Anstrichmittel und Kunststoffartikel, Kühlschmierstoffe und andere Materialien sein, die von Mikroorganismen befallen oder zersetzt werden können. Im Rahmen der zu schützenden Materialien
15 seien auch Teile von Produktionsanlagen, beispielsweise Kühlwasserkreisläufe, genannt, die durch Vermehrung von Mikroorganismen beeinträchtigt werden können. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung seien als technische Materialien vorzugsweise Klebstoffe, Leime, Papiere und Kartone, Leder, Holz, Anstrichmittel, Kühlschmiermittel und Wärmeübertragungsflüssigkeiten genannt, besonders bevorzugt Holz.

20 Als Mikroorganismen, die einen Abbau oder eine Veränderung der technischen Materialien bewirken können, seien beispielsweise Bakterien, Pilze, Hefen, Algen und Schleimorganismen genannt. Vorzugsweise wirken die erfindungsgemäßen Wirkstoffe gegen Pilze, insbesondere Schimmelpilze, holzverfärbende und holzerstörende Pilze
25 (Basidiomyceten) sowie gegen Schleimorganismen und Algen.

Es seien beispielsweise Mikroorganismen der folgenden Gattungen genannt:

Alternaria, wie Alternaria tenuis;

30

Aspergillus, wie Aspergillus niger;

- 80 -

Chaetomium, wie Chaetomium globosum;

Coniophora, wie Coniophora puetana;

5

Lentinus, wie Lentinus tigrinus;

Penicillium, wie Penicillium glaucum;

10

Polyporus, wie Polyporus versicolor;

Aureobasidium, wie Aureobasidium pullulans;

Sclerophoma, wie Sclerophoma pityophila;

15

Trichoderma, wie Trichoderma viride;

Escherichia, wie Escherichia coli;

20

Pseudomonas, wie Pseudomonas aeruginosa;

Staphylococcus, wie Staphylococcus aureus.

25

Die Wirkstoffe können in Abhängigkeit von ihren jeweiligen physikalischen und/oder chemischen Eigenschaften in die üblichen Formulierungen überführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Pulver, Schäume, Pasten, Granulate, Aerosole, Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen und in Hüllmassen für Saatgut, sowie ULV-Kalt- und Warmnebel-Formulierungen.

30

Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln, unter Druck stehenden

verflüssigten Gasen und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaum erzeugenden Mitteln. Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten wie Xylol, Toluol oder Alkylnaphthaline, chlorierte Aromaten oder chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Chlorbenzole, Chlorethylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfraktionen, Alkohole wie Butanol oder Glycol sowie deren Ether und Ester, Ketone wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser. Mit verflüssigten gasförmigen Streckmitteln oder Trägerstoffen sind solche Flüssigkeiten gemeint, welche bei normaler Temperatur und unter Normaldruck gasförmig sind, z.B. Aerosol-Treibgase wie Halogenkohlenwasserstoffe sowie Butan, Propan, Stickstoff und Kohlendioxid. Als feste Trägerstoffe kommen in Frage: z.B. natürliche Gesteinsmehle wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate. Als feste Trägerstoffe für Granulate kommen in Frage: z.B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnussschalen, Maiskolben und Tabakstengel. Als Emulgier und/oder schaum erzeugende Mittel kommen in Frage: z.B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäureester, Polyoxyethylen-Fettalkoholether, z.B. Alkylaryl polyglycolether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Eiweißhydrolysate. Als Dispergiermittel kommen in Frage: z.B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulverige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholi-

pide, wie Kephaline und Lecithine, und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.

5 Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyanin-farbstoffe und Spurennährstoffe, wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

10 Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gewichtsprozent Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 %.

15 Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können als solche oder in ihren Formulierungen auch in Mischung mit bekannten Fungiziden, Bakteriziden, Akariziden, Nematiziden oder Insektiziden verwendet werden, um so z.B. das Wirkungsspektrum zu verbreitern oder Resistenzentwicklungen vorzubeugen. In vielen Fällen erhält man dabei synergistische Effekte, d.h. die Wirksamkeit der Mischung ist größer als die Wirksamkeit der Einzelkomponenten.

20 Als Mischpartner kommen zum Beispiel folgende Verbindungen in Frage:

Fungizide:

25 2-Phenylphenol; 3-Hydroxyquinoline sulfate; Acibenzolar-S-methyl; Aldimorph; Amidoflumet; Ampropylfos; Ampropylfos-potassium; Andoprim; Anilazine; Azaconazole; Azoxystrobin; Benalaxyl; Benodanil; Benomyl; Benthiavalicarb-isopropyl; Benzamacril; Benzamacril-isobutyl; Bilanafos; Binapacryl; Biphenyl; Bitertanol; Blasticidin-S; Bromuconazole; Bupirimate; Buthiobate; Butylamine; Calcium polysulfide; Capsimycin; Captafol; Captan; Carbendazim; Carboxin; Carpropamid; Carvone; Chinomethionat; Chlobenthiazone; Chlorfenazole; 30 Chloroneb; Chlorothalonil; Chlozolate; Clozylacon; Cyazofamid; Cyflufenamid; Cymoxanil; Cyproconazole; Cyprodinil; Cyprofuram; Dagger G; Debacarb;

Dichlofluanid; Dichlone; Dichlorophen; Diclocymet; Diclomezine; Dicloran;
 Diethofencarb; Difenconazole; Diflumetorim; Dimethirimol; Dimethomorph;
 Dimoxystrobin; Diniconazole; Diniconazole-M; Dinocap; Diphenylamine;
 Dipyrrithione; Ditalimfos; Dithianon; Dodine; Drazoxolon; Edifenphos;
 5 Epoxiconazole; Ethaboxam; Ethirimol; Etridiazole; Famoxadone; Fenamidone;
 Fenapanil; Fenarimol; Fenbuconazole; Fenfuram; Fenhexamid; Fenitropan;
 Fenoxanil; Fempiclonil; Fenpropidin; Fenpropimorph; Ferbam; Fluazinam;
 Flubenzimine; Fludioxonil; Flumetover; Flumorph; Fluoromide; Fluoxastrobin;
 Fluquinconazole; Flurprimidol; Flusilazole; Flusulfamide; Flutolanil; Flutriafol;
 10 Folpet; Fosetyl-Al; Fosetyl-sodium; Fuberidazole; Furalaxyl; Furametpyr;
 Furcarbanil; Furmecyclox; Guazatine; Hexachlorobenzene; Hexaconazole;
 Hymexazol; Imazalil; Imibenconazole; Iminoctadine triacetate; Iminoctadine
 tris(albesil; Iodocarb; Ipconazole; Iprobenfos; Iprodione; Iprovalicarb; Irumamycin;
 Isoprothiolane; Isovaledione; Kasugamycin; Kresoxim-methyl; Mancozeb; Maneb;
 15 Meferimzone; Mepanipyrim; Mepronil; Metalaxyl; Metalaxyl-M; Metconazole;
 Methasulfocarb; Methfuroxam; Metiram; Metominostrobin; Metsulfovax;
 Mildiomycin; Myclobutanil; Myclozolin; Natamycin; Nicobifen; Nitrothal-isopropyl;
 Noviflumuron; Nuarimol; Ofurace; Orysastrobin; Oxadixyl; Oxolinic acid;
 Oxpoconazole; Oxycarboxin; Oxyfenthiin; Paclobutrazol; Pefurazoate; Penconazole;
 20 Pencycuron; Phosdiphen; Phthalide; Picoxystrobin; Piperalin; Polyoxins;
 Polyoxorim; Probenazole; Prochloraz; Procymidone; Propamocarb; Propanosine-
 sodium; Propiconazole; Propineb; Proquinazid; Prothioconazole; Pyraclostrobin;
 Pyrazophos; Pyrifenoх; Pyrimethanil; Pyroquilon; Pyroxyfur; Pyrrolnitrine;
 Quinconazole; Quinoxifen; Quintozene; Simeconazole; Spiroxamine; Sulfur;
 25 Tebuconazole; Tecloftalam; Tecnazene; Tetcyclacis; Tetraconazole; Thiabendazole;
 Thicyofen; Thifluzamide; Thiophanate-methyl; Thiram; Tioxymid; Tolclofos-methyl;
 Tolyfluanid; Triadimefon; Triadimenol; Triazbutil; Triazoxide; Tricyclamide;
 Tricyclazole; Tridemorph; Trifloxystrobin; Triflumizole; Triforine; Triticonazole;
 Uniconazole; Validamycin A; Vinclozolin; Zineb; Ziram; Zoxamide; (2S)-N-[2-[4-
 30 [[3-(4-chlorophenyl)-2-propynyl]oxy]-3-methoxyphenyl]ethyl]-3-methyl- 2-
 [(methylsulfonyl)amino]-butanamide; 1-(1-naphthalenyl)-1H-pyrrole-2,5-dione;

2,3,5,6-tetrachloro-4-(methylsulfonyl)-pyridine; 2-amino-4-methyl-N-phenyl-5-thiazolecarboxamide; 2-chloro-N-(2,3-dihydro-1,1,3-trimethyl-1H-inden-4-yl)-3-pyridinecarboxamide; 3,4,5-trichloro-2,6-pyridinedicarbonitrile; Actinovate; cis-1-(4-chlorophenyl)-2-(1H-1,2,4-triazole-1-yl)-cycloheptanol; methyl 1-(2,3-dihydro-2,2-dimethyl-1H-inden-1-yl)-1H-imidazole-5-carboxylate; monopotassium carbonate; N-(6-methoxy-3-pyridinyl)-cyclopropanecarboxamide; N-butyl-8-(1,1-dimethylethyl)-1-oxaspiro[4.5]decan-3-amine; Sodium tetrathiocarbonate;

sowie Kupfersalze und -zubereitungen, wie Bordeaux mixture; Copper hydroxide; Copper naphthenate; Copper oxychloride; Copper sulfate; Cufraneb; Cuprous oxide; Mancopper; Oxine-copper.

Bakterizide:

Bronopol, Dichlorophen, Nitrapyrin, Nickel-dimethyldithiocarbamat, Kasugamycin, Othilinin, Furancarbonsäure, Oxytetracyclin, Probenazol, Streptomycin, Tecloftalam, Kupfersulfat und andere Kupfer-Zubereitungen.

Insektizide / Akarizide / Nematizide:

Abamectin, ABG-9008, Acephate, Acequinocyl, Acetamiprid, Acetoprole, Acrinathrin, AKD-1022, AKD-3059, AKD-3088, Alanycarb, Aldicarb, Aldoxycarb, Allethrin, Allethrin 1R-isomers, Alpha-Cypermethrin (Alphamethrin), Amidoflumet, Aminocarb, Amitraz, Avermectin, AZ-60541, Azadirachtin, Azamethiphos, Azinphos-methyl, Azinphos-ethyl, Azocyclotin,

Bacillus popilliae, Bacillus sphaericus, Bacillus subtilis, Bacillus thuringiensis, Bacillus thuringiensis strain EG-2348, Bacillus thuringiensis strain GC-91, Bacillus thuringiensis strain NCTC-11821, Baculoviren, Beauveria bassiana, Beauveria tenella, Bendiocarb, Benfuracarb, Bensultap, Benzoximate, Beta-Cyfluthrin, Beta-Cypermethrin, Bifenazate, Bifenthrin, Binapacryl, Bioallethrin, Bioallethrin-S-cyclo-

pentyl-isomer, Bioethanomethrin, Biopermethrin, Bioresmethrin, Bistrifluron, BPMC, Brofenprox, Bromophos-ethyl, Bromopropylate, Bromfenvinfos (-methyl), BTG-504, BTG-505, Bufencarb, Buprofezin, Butathiofos, Butocarboxim, Butoxy-carboxim, Butylpyridaben,

5

Cadusafos, Camphechlor, Carbaryl, Carbofuran, Carbophenothion, Carbosulfan, Cartap, CGA-50439, Chinomethionat, Chlordane, Chlordimeform, Chloethocarb, Chlorethoxyfos, Chlorfenapyr, Chlorfenvinphos, Chlorfluazuron, Chlormephos, Chlorobenzilate, Chloropicrin, Chlorproxyfen, Chlorpyrifos-methyl, Chlorpyrifos (-ethyl), Chlovaporthrin, Chromafenozide, Cis-Cypermethrin, Cis-Resmethrin, Cis-Permethrin, Clocythrin, Cloethocarb, Clofentezine, Clothianidin, Clothiazoben, Codlemone, Coumaphos, Cyanofenphos, Cyanophos, Cycloprene, Cycloprothrin, Cydia pomonella, Cyfluthrin, Cyhalothrin, Cyhexatin, Cypermethrin, Cyphenothrin (1R-trans-isomer), Cyromazine,

10

15

DDT, Deltamethrin, Demeton-S-methyl, Demeton-S-methylsulphon, Diafenthiuron, Dialifos, Diazinon, Dichlofenthion, Dichlorvos, Dicofol, Dicrotophos, Dicyclanil, Diflubenzuron, Dimethoate, Dimethylvinphos, Dinobuton, Dinocap, Dinotefuran, Diofenolan, Disulfoton, Docusat-sodium, Dofenapyn, DOWCO-439,

20

Eflusilanate, Enamectin, Enamectin-benzoate, Empenthrin (1R-isomer), Endosulfan, Entomophthora spp., EPN, Esfenvalerate, Ethiofencarb, Ethiprole, Ethion, Ethoprophos, Etofenprox, Etoxazole, Etrimfos,

25

Famphur, Fenamiphos, Fenazaquin, Fenbutatin oxide, Fenfluthrin, Fenitrothion, Fenobucarb, Fenothiocab, Fenoxacrim, Fenoxycarb, Fenpropathrin, Fenpyrad, Fenpyrithrin, Fenpyroximate, Fensulfothion, Fenthion, Fentrifanil, Fenvalerate, Fipronil, Flonicamid, Fluacrypyrim, Fluazuron, Flubenzimine, Flubrocycythrinate, Flucyclo-xuron, Flucythrinate, Flufenerim, Flufenoxuron, Flufenprox, Flumethrin, Flupyrazo-fos, Flutenzin (Flufenzine), Fluvalinate, Fonofos, Formetanate, Formothion, Fos-methilan, Fosthiazate, Fubfenprox (Fluproxyfen), Furathiocab,

30

- 86 -

- Gamma-HCH, Gossyplure, Grandlure, Granuloseviren,
- 5 Halfenprox, Halofenozide, HCH, HCN-801, Heptenophos, Hexaflumuron, Hexy-
thiazox, Hydramethylnone, Hydroprene,
- IKA-2002, Imidacloprid, Imiprothrin, Indoxacarb, Iodofenphos, Iprobenfos, Isazofos,
Isofenphos, Isoprocarb, Isoxathion, Ivermectin,
- 10 Japonilure,
- Kadethrin, Kernpolyederviren, Kinoprene,
- Lambda-Cyhalothrin, Lindane, Lufenuron,
- 15 Malathion, Mecarbam, Mesulfenfos, Metaldehyd, Metam-sodium, Methacrifos,
Methamidophos, Metharhizium anisopliae, Metharhizium flavoviride, Methidathion,
Methiocarb, Methomyl, Methoprenē, Methoxychlor, Methoxyfenozide, Metolcarb,
Metoxadiazone, Mevinphos, Milbemectin, Milbemycin, MKI-245, MON-45700,
- 20 Monocrotophos, Moxidectin, MTI-800,
- Naled, NC-104, NC-170, NC-184, NC-194, NC-196, Niclosamide, Nicotine, Niten-
pyram, Nithiazine, NNI-0001, NNI-0101, NNI-0250, NNI-9763, Novaluron, Novi-
flumuron,
- 25 OK-5101, OK-5201, OK-9601, OK-9602, OK-9701, OK-9802, Omethoate, Oxamyl,
Oxydemeton-methyl,
- Paecilomyces fumosoroseus, Parathion-methyl, Parathion (-ethyl), Permethrin (cis-,
30 trans-), Petroleum, PH-6045, Phenothrin (1R-trans isomer), Phenthoate, Phorate,
Phosalone, Phosmet, Phosphamidon, Phosphocarb, Phoxim, Piperonyl butoxide,

- 87 -

Pirimicarb, Pirimiphos-methyl, Pirimiphos-ethyl, Prallethrin, Profenofos, Promecarb, Propaphos, Propargite, Propetamphos, Propoxur, Prothiofos, Prothoate, Protrifenbute, Pymetrozine, Pyraclofos, Pyresmethrin, Pyrethrum, Pyridaben, Pyridalyl, Pyridaphenthion, Pyridathion, Pyrimidifen, Pyriproxyfen,

5

Quinalphos,

Resmethrin, RH-5849, Ribavirin, RU-12457, RU-15525,

10

S-421, S-1833, Salithion, Sebufos, SI-0009, Silafluofen, Spinosad, Spirodiclofen, Spiromesifen, Sulfluramid, Sulfotep, Sulprofos, SZI-121,

15

Tau-Fluvalinate, Tebufenozide, Tebufenpyrad, Tebupirimfos, Teflubenzuron, Tefluthrin, Temephos, Temiviphos, Terbam, Terbufos, Tetrachlorvinphos, Tetradifon, Tetramethrin, Tetramethrin (1R-isomer), Tetrasul, Theta-Cypermethrin, Thiacloprid, Thiamethoxam, Thiapronil, Thiatriphos, Thiocyclam hydrogen oxalate, Thiodicarb, Thiofanox, Thiometon, Thiosultap-sodium, Thuringiensin, Tolfenpyrad, Tralocythrin, Tralomethrin, Transfluthrin, Triarathene, Triazamate, Triazophos, Triazuron, Trichlophenidine, Trichlorfon, Triflumuron, Trimethacarb,

20

Vamidothion, Vaniliprole, Verbutin, Verticillium lecanii,

WL-108477, WL-40027,

25

YI-5201, YI-5301, YI-5302,

XMC, Xylylcarb,

30

ZA-3274, Zeta-Cypermethrin, Zolaprofos, ZXI-8901,
die Verbindung 3-Methyl-phenyl-propylcarbammat (Tsumacide Z),

die Verbindung 3-(5-Chlor-3-pyridinyl)-8-(2,2,2-trifluorethyl)-8-azabicyclo[3.2.1]-octan-3-carbonitril (CAS-Reg.-Nr. 185982-80-3) und das entsprechende 3-endo-Isomere (CAS-Reg.-Nr. 185984-60-5) (vgl. WO-96/37494, WO-98/25923),

5 sowie Präparate, welche insektizid wirksame Pflanzenextrakte, Nematoden, Pilze oder Viren enthalten.

Auch eine Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen, wie Herbiziden oder mit Düngemitteln und Wachstumsregulatoren, Safener bzw. Semiochemicals ist möglich.

10

Darüber hinaus weisen die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) auch sehr gute antimykotische Wirkungen auf. Sie besitzen ein sehr breites antimykotisches Wirkungsspektrum, insbesondere gegen Dermatophyten und Sprosspilze, Schimmel und diphasische Pilze (z.B. gegen Candida-Spezies wie *Candida albicans*, *Candida glabrata*) sowie Epidermophyton floccosum, Aspergillus-Spezies wie *Aspergillus niger* und *Aspergillus fumigatus*, Trichophyton-Spezies wie *Trichophyton mentagrophytes*, Microsporon-Spezies wie *Microsporon canis* und *audouinii*. Die Aufzählung dieser Pilze stellt keinesfalls eine Beschränkung des erfassbaren mykologischen Spektrums dar, sondern hat nur erläuternden Charakter.

20

Beim Einsatz der erfindungsgemäßen Wirkstoffe als Fungizide können die Aufwandmengen je nach Applikationsart innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Bei der Behandlung von Pflanzenteilen liegen die Aufwandmengen an Wirkstoff im allgemeinen zwischen 0,1 und 10.000 g/ha, vorzugsweise zwischen 10 und 1.000 g/ha. Bei der Saatgutbehandlung liegen die Aufwandmengen an Wirkstoff im allgemeinen zwischen 0,001 und 50 g pro Kilogramm Saatgut, vorzugsweise zwischen 0,01 und 10 g pro Kilogramm Saatgut. Bei der Behandlung des Bodens liegen die Aufwandmengen an Wirkstoff im allgemeinen zwischen 0,1 und 10.000 g/ha, vorzugsweise zwischen 1 und 5.000 g/ha.

30

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können ferner beim Einsatz als Insektizide in ihren handelsüblichen Formulierungen sowie in den aus diesen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen in Mischung mit Synergisten vorliegen. Synergisten sind Verbindungen, durch die die Wirkung der Wirkstoffe gesteigert wird, ohne dass
5 der zugesetzte Synergist selbst aktiv wirksam sein muss.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können ferner beim Einsatz als Insektizide in ihren handelsüblichen Formulierungen sowie in den aus diesen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen in Mischungen mit Hemmstoffen vorliegen, die einen
10 Abbau des Wirkstoffes nach Anwendung in der Umgebung der Pflanze, auf der Oberfläche von Pflanzenteilen oder in pflanzlichen Geweben vermindern.

Die Anwendung geschieht in einer den Anwendungsformen angepassten üblichen Weise.
15

Bei der Anwendung gegen Hygiene- und Vorratsschädlinge zeichnet sich der Wirkstoff durch eine hervorragende Residualwirkung auf Holz und Ton sowie durch eine gute Alkalistabilität auf gekälkten Unterlagen aus.

20 Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe wirken nicht nur gegen Pflanzen-, Hygiene- und Vorratsschädlinge, sondern auch auf dem veterinärmedizinischen Sektor gegen tierische Parasiten (Ektoparasiten) wie Schildzecken, Lederzecken, Räudemilben, Laufmilben, Fliegen (stechend und leckend), parasitierende Fliegenlarven, Läuse, Haarlinge, Federlinge und Flöhe. Zu diesen Parasiten gehören:

25 Aus der Ordnung der Anoplurida z.B. Haematopinus spp., Linognathus spp., Pediculus spp., Phtirus spp., Solenopotes spp.

30 Aus der Ordnung der Mallophagida und den Unterordnungen Amblycerina sowie Ischnocerina z.B. Trimenopon spp., Menopon spp., Trinoton spp., Bovicola spp., Werneckiella spp., Lepikentron spp., Damalina spp., Trichodectes spp., Felicola spp.

5 Aus der Ordnung Diptera und den Unterordnungen Nematocera sowie
Brachycera z.B. Aedes spp., Anopheles spp., Culex spp., Simulium spp.,
Eusimulium spp., Phlebotomus spp., Lutzomyia spp., Culicoides spp., Chrysops spp.,
Hybomitra spp., Atylotus spp., Tabanus spp., Haematopota spp., Philipomyia spp.,
Braula spp., Musca spp., Hydrotaea spp., Stomoxys spp., Haematobia spp., Morellia
spp., Fannia spp., Glossina spp., Calliphora spp., Lucilia spp., Chrysomyia spp.,
Wohlfahrtia spp., Sarcophaga spp., Oestrus spp., Hypoderma spp., Gasterophilus
spp., Hippobosca spp., Lipoptena spp., Melophagus spp.

10

Aus der Ordnung der Siphonaptera z.B. Pulex spp., Ctenocephalides spp.,
Xenopsylla spp., Ceratophyllus spp.

15

Aus der Ordnung der Heteroptera z.B. Cimex spp., Triatoma spp., Rhodnius spp.,
Panstrongylus spp.

Aus der Ordnung der Blattellida z.B. Blatta orientalis, Periplaneta americana, Blattella
germanica, Supella spp.

20

Aus der Unterklasse der Acaria (Acarida) und den Ordnungen der Meta- sowie
Mesostigmata z.B. Argas spp., Ornithodoros spp., Otobius spp., Ixodes spp.,
Amblyomma spp., Boophilus spp., Dermacentor spp., Haemophysalis spp.,
Hyalomma spp., Rhipicephalus spp., Dermanyssus spp., Raillietia spp.,
Pneumonyssus spp., Sternostoma spp., Varroa spp.

25

Aus der Ordnung der Actiniedida (Prostigmata) und Acaridida (Astigmata) z.B.
Acarapis spp., Cheyletiella spp., Ornithocheyletia spp., Myobia spp., Psorergates
spp., Demodex spp., Trombicula spp., Listrophorus spp., Acarus spp., Tyrophagus
spp., Caloglyphus spp., Hypodectes spp., Pterolichus spp., Psoroptes spp., Chorioptes
spp., Otodectes spp., Sarcoptes spp., Notoedres spp., Knemidocoptes spp., Cytodites
spp., Laminosioptes spp.

30

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe der Formel (I) eignen sich auch zur Bekämpfung von Arthropoden, die landwirtschaftliche Nutztiere, wie z.B. Rinder, Schafe, Ziegen, Pferde, Schweine, Esel, Kamele, Büffel, Kaninchen, Hühner, Puten, Enten, Gänse, Bienen, sonstige Haustiere wie z.B. Hunde, Katzen, Stubenvögel, Aquarienfische sowie sogenannte Versuchstiere, wie z.B. Hamster, Meerschweinchen, Ratten und Mäuse befallen. Durch die Bekämpfung dieser Arthropoden sollen Todesfälle und Leistungsminderungen (bei Fleisch, Milch, Wolle, Häuten, Eiern, Honig usw.) vermindert werden, so dass durch den Einsatz der erfindungsgemäßen Wirkstoffe eine wirtschaftlichere und einfachere Tierhaltung möglich ist.

Die Anwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe geschieht im Veterinärsektor in bekannter Weise durch enterale Verabreichung in Form von beispielsweise Tabletten, Kapseln, Tränken, Drenchen, Granulaten, Pasten, Boli, des feed-through-Verfahrens, von Zäpfchen, durch parenterale Verabreichung, wie zum Beispiel durch Injektionen (intramuskulär, subcutan, intravenös, intraperitoneal u.a.), Implantate, durch nasale Applikation, durch dermale Anwendung in Form beispielsweise des Tauchens oder Badens (Dippen), Sprühens (Spray), Aufgießens (Pour-on und Spot-on), des Waschens, des Einpuderns sowie mit Hilfe von wirkstoffhaltigen Formkörpern, wie Halsbändern, Ohrmarken, Schwanzmarken, Gliedmaßenbändern, Halftern, Markierungsvorrichtungen usw.

Bei der Anwendung für Vieh, Geflügel, Haustiere etc. kann man die Wirkstoffe der Formel (I) als Formulierungen (beispielsweise Pulver, Emulsionen, fließfähige Mittel), die die Wirkstoffe in einer Menge von 1 bis 80 Gew.-% enthalten, direkt oder nach 100 bis 10 000-facher Verdünnung anwenden oder sie als chemisches Bad verwenden.

Außerdem wurde gefunden, dass die erfindungsgemäßen Verbindungen eine hohe insektizide Wirkung gegen Insekten zeigen, die technische Materialien zerstören.

Beispielhaft und vorzugsweise - ohne jedoch zu limitieren - seien die folgenden Insekten genannt:

5 Käfer, wie beispielsweise *Hylotrupes bajulus*, *Chlorophorus pilosis*, *Anobium punctatum*, *Xestobium rufovillosus*, *Ptilinus pecticornis*, *Dendrobium pertinex*, *Ernobius mollis*, *Priobium carpini*, *Lyctus brunneus*, *Lyctus africanus*, *Lyctus planicollis*, *Lyctus linearis*, *Lyctus pubescens*, *Trogoxylon aequale*, *Minthes rugicollis*, *Xyleborus spec.* *Tryptodendron spec.* *Apate monachus*, *Bostrychus capucinus*, *Heterobostrychus brunneus*, *Sinoxylon spec.* *Dinoderus minutus*;

10

Hautflügler, wie beispielsweise *Sirex juvencus*, *Urocerus gigas*, *Urocerus gigas taignus*, *Urocerus augur*;

15

Termiten, wie beispielsweise *Kaloterme flavicollis*, *Cryptoterme brevis*, *Heteroterme indicola*, *Reticuliterme flavipes*, *Reticuliterme santonensis*, *Reticuliterme lucifugus*, *Mastoterme darwiniensis*, *Zootermopsis nevadensis*, *Coptoterme formosanus*;

20

Borstenschwänze, wie beispielsweise *Lepisma saccharina*;

Unter technischen Materialien sind im vorliegenden Zusammenhang nicht-lebende Materialien zu verstehen, wie vorzugsweise Kunststoffe, Klebstoffe, Leime, Papiere und Kartone, Leder, Holz, Holzverarbeitungsprodukte und Anstrichmittel.

25

Ganz besonders bevorzugt handelt es sich bei dem vor Insektenbefall zu schützenden Material um Holz und Holzverarbeitungsprodukte.

30

Unter Holz und Holzverarbeitungsprodukten, welche durch das erfindungsgemäße Mittel bzw. dieses enthaltende Mischungen geschützt werden kann, ist beispielhaft zu verstehen:

Bauholz, Holzbalken, Eisenbahnschwellen, Brückenteile, Bootsstege, Holzfahrzeuge, Kisten, Paletten, Container, Telefonmasten, Holzverkleidungen, Holzfenster und -türen, Sperrholz, Spanplatten, Tischlerarbeiten oder Holzprodukte, die ganz allgemein beim Hausbau oder in der Bautischlerei Verwendung finden.

5

Die zum Schutz von Holz und Holzwerkstoffen verwendeten insektiziden Mittel oder Konzentrate enthalten den erfindungsgemäßen Wirkstoff in einer Konzentration von 0,0001 bis 95 Gew.-%, insbesondere 0,001 bis 60 Gew.-%.

10

Die Menge der eingesetzten Mittel bzw. Konzentrate ist von der Art und dem Vorkommen der Insekten und von dem Medium abhängig. Die optimale Einsatzmenge kann bei der Anwendung jeweils durch Testreihen ermittelt werden. Im allgemeinen ist es jedoch ausreichend 0,0001 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,001 bis 10 Gew.-%, des Wirkstoffs, bezogen auf das zu schützende Material, einzusetzen.

15

Als Lösungs- und/oder Verdünnungsmittel dient ein organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und/oder ein öliges oder ölartiges schwer flüchtiges organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und/oder ein polares organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und/oder Wasser und gegebenenfalls einen Emulgator und/oder Netzmittel.

20

Als organisch-chemische Lösungsmittel werden vorzugsweise ölige oder ölartige Lösungsmittel mit einer Verdunstungszahl über 35 und einem Flammpunkt oberhalb 30°C, vorzugsweise oberhalb 45°C, eingesetzt. Als derartige schwerflüchtige, wasserunlösliche, ölige und ölartige Lösungsmittel werden entsprechende Mineralöle oder deren Aromatenfraktionen oder mineralöhlhaltige Lösungsmittelgemische, vorzugsweise Testbenzin, Petroleum und/oder Alkylbenzol verwendet.

25

Vorteilhaft gelangen Mineralöle mit einem Siedebereich von 170 bis 220°C, Testbenzin mit einem Siedebereich von 170 bis 220°C, Spindelöl mit einem Siedebereich

30

von 250 bis 350°C, Petroleum bzw. Aromaten vom Siedebereich von 160 bis 280°C, Terpentinöl und dgl. zum Einsatz.

5 In einer bevorzugten Ausführungsform werden flüssige aliphatische Kohlenwasserstoffe mit einem Siedebereich von 180 bis 210°C oder hochsiedende Gemische von aromatischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit einem Siedebereich von 180 bis 220°C und/oder Spindeöl und/oder Monochlornaphthalin, vorzugsweise α -Monochlornaphthalin, verwendet.

10 Die organischen schwerflüchtigen öligen oder ölartigen Lösungsmittel mit einer Verdunstungszahl über 35 und einem Flammpunkt oberhalb 30°C, vorzugsweise oberhalb 45°C, können teilweise durch leicht oder mittelflüchtige organisch-chemische Lösungsmittel ersetzt werden, mit der Maßgabe, dass das Lösungsmittelgemisch ebenfalls eine Verdunstungszahl über 35 und einen Flammpunkt oberhalb 30°C, vorzugsweise oberhalb 45°C, aufweist und dass das Insektizid-Fungizid-Gemisch in
15 diesem Lösungsmittelgemisch löslich oder emulgierbar ist.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform wird ein Teil des organisch-chemischen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisches oder ein aliphatisches polares organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch ersetzt. Vorzugsweise
20 gelangen Hydroxyl- und/oder Ester- und/oder Ethergruppen enthaltende aliphatische organisch-chemische Lösungsmittel wie beispielsweise Glycolether, Ester oder dgl. zur Anwendung.

25 Als organisch-chemische Bindemittel werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung die an sich bekannten wasserverdünnbaren und/oder in den eingesetzten organisch-chemischen Lösungsmitteln löslichen oder dispergier- bzw. emulgierbaren Kunstharze und/oder bindende trocknende Öle, insbesondere Bindemittel bestehend aus oder enthaltend ein Acrylatharz, ein Vinylharz, z.B. Polyvinylacetat, Polyesterharz, Polykondensations- oder Polyadditionsharz, Polyurethanharz, Alkydharz bzw.
30

modifiziertes Alkydharz, Phenolharz, Kohlenwasserstoffharz wie Inden-Cumaronharz, Siliconharz, trocknende pflanzliche und/oder trocknende Öle und/oder physikalisch trocknende Bindemittel auf der Basis eines Natur- und/oder Kunstharzes verwendet.

5

Das als Bindemittel verwendete Kunstharz kann in Form einer Emulsion, Dispersion oder Lösung, eingesetzt werden. Als Bindemittel können auch Bitumen oder bituminöse Substanzen bis zu 10 Gew.-%, verwendet werden. Zusätzlich können an sich bekannte Farbstoffe, Pigmente, wasserabweisende Mittel, Geruchskorrigentien und Inhibitoren bzw. Korrosionsschutzmittel und dgl. eingesetzt werden.

10

Bevorzugt ist gemäß der Erfindung als organisch-chemische Bindemittel mindestens ein Alkydharz bzw. modifiziertes Alkydharz und/oder ein trocknendes pflanzliches Öl im Mittel oder im Konzentrat enthalten. Bevorzugt werden gemäß der Erfindung Alkydharze mit einem Ölgehalt von mehr als 45 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 68 Gew.-%, verwendet.

15

Das erwähnte Bindemittel kann ganz oder teilweise durch ein Fixierungsmittel(gemisch) oder ein Weichmacher(gemisch) ersetzt werden. Diese Zusätze sollen einer Verflüchtigung der Wirkstoffe sowie einer Kristallisation bzw. Ausfällen vorbeugen. Vorzugsweise ersetzen sie 0,01 bis 30 % des Bindemittels (bezogen auf 100 % des eingesetzten Bindemittels).

20

Die Weichmacher stammen aus den chemischen Klassen der Phthalsäureester wie Dibutyl-, Dioctyl- oder Benzylbutylphthalat, Phosphorsäureester wie Tributylphosphat, Adipinsäureester wie Di-(2-ethylhexyl)-adipat, Stearate wie Butylstearat oder Amylstearat, Oleate wie Butyloleat, Glycerinether oder höhermolekulare Glykolether, Glycerinester sowie p-Toluolsulfonsäureester.

25

Fixierungsmittel basieren chemisch auf Polyvinylalkylethern wie z.B. Polyvinylmethylether oder Ketonen wie Benzophenon, Ethylenbenzophenon.

30

Als Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel kommt insbesondere auch Wasser in Frage, gegebenenfalls in Mischung mit einem oder mehreren der oben genannten organisch-chemischen Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel, Emulgatoren und Dispergatoren.

5

Ein besonders effektiver Holzschutz wird durch großtechnische Imprägnierverfahren, z.B. Vakuum, Doppelvakuum oder Druckverfahren, erzielt.

10

Die anwendungsfertigen Mittel können gegebenenfalls noch weitere Insektizide und gegebenenfalls noch ein oder mehrere Fungizide enthalten.

15

Als zusätzliche Zumischpartner kommen vorzugsweise die in der WO 94/29268 genannten Insektizide und Fungizide in Frage. Die in diesem Dokument genannten Verbindungen sind ausdrücklicher Bestandteil der vorliegenden Anmeldung.

20

Als ganz besonders bevorzugte Zumischpartner können Insektizide, wie Chlorpyrifos, Phoxim, Silafluofin, Alphamethrin, Cyfluthrin, Cypermethrin, Deltamethrin, Permethrin, Imidacloprid, NI-25, Flufenoxuron, Hexaflumuron, Transfluthrin, Thiacloprid, Methoxyphenoxid, Triflumuron, Clothianidin, Spinosad, Tefluthrin sowie Fungizide wie Epoxyconazole, Hexaconazole, Azaconazole, Propiconazole, Tebuconazole, Cyproconazole, Metconazole, Imazalil, Dichlorfluanid, Tolyfluanid, 3-Iod-2-propinyl-butylcarbamate, N-Octyl-isothiazolin-3-on und 4,5-Dichlor-N-octylisothiazolin-3-on, sein.

25

Zugleich können die erfindungsgemäßen Verbindungen zum Schutz vor Bewuchs von Gegenständen, insbesondere von Schiffskörpern, Sieben, Netzen, Bauwerken, Kaianlagen und Signalanlagen, welche mit See- oder Brackwasser in Verbindung kommen, eingesetzt werden.

30

Bewuchs durch sessile Oligochaeten, wie Kalkröhrenwürmer sowie durch Muscheln und Arten der Gruppe Ledamorph (Entenmuscheln), wie verschiedene Lepas- und

Scalpellum-Arten, oder durch Arten der Gruppe Balanomorpha (Seepocken), wie Balanus- oder Pollicipes-Species, erhöht den Reibungswiderstand von Schiffen und führt in der Folge durch erhöhten Energieverbrauch und darüber hinaus durch häufige Trockendockaufenthalte zu einer deutlichen Steigerung der Betriebskosten.

5

Neben dem Bewuchs durch Algen, beispielsweise Ectocarpus sp. und Ceramium sp., kommt insbesondere dem Bewuchs durch sessile Entomostraken-Gruppen, welche unter dem Namen Cirripedia (Rankenflussekrebse) zusammengefasst werden, besondere Bedeutung zu.

10

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, dass die erfindungsgemäßen Verbindungen allein oder in Kombination mit anderen Wirkstoffen, eine hervorragende Antifouling (Antibewuchs)-Wirkung aufweisen.

15

Durch Einsatz von erfindungsgemäßen Verbindungen allein oder in Kombination mit anderen Wirkstoffen, kann auf den Einsatz von Schwermetallen wie z.B. in Bis-(trialkylzinn)-sulfiden, Tri-*n*-butylzinnlaurat, Tri-*n*-butylzinncchlorid, Kupfer(I)-oxid, Triethylzinncchlorid, Tri-*n*-butyl(2-phenyl-4-chlorphenoxy)-zinn, Tributylzinnoxid, Molybdändisulfid, Antimonoxid, polymerem Butyltitanat, Phenyl-(bispyridin)-wismutchlorid, Tri-*n*-butylzinncfluorid, Manganethylenbisthiocarbamat, Zinkdimethyldithiocarbamat, Zinkethylenbisthiocarbamat, Zink- und Kupfersalze von 2-Pyridinthiol-1-oxid, Bisdimethyldithiocarbamoylzinkethylenbisthiocarbamat, Zinkoxid, Kupfer(I)-ethylen-bisdithiocarbamat, Kupferthiocyanat, Kupfernaphthenat und Tributylzinnchalogeniden verzichtet werden oder die Konzentration dieser Verbindungen entscheidend reduziert werden.

20

25

Die anwendungsfertigen Antifoulingfarben können gegebenenfalls noch andere Wirkstoffe, vorzugsweise Algizide, Fungizide, Herbizide, Molluskizide bzw. andere Antifouling-Wirkstoffe enthalten.

30

Als Kombinationspartner für die erfindungsgemäßen Antifouling-Mittel eignen sich

vorzugsweise:

5 Algizide, wie 2-*tert.*-Butylamino-4-cyclopropylamino-6-methylthio-1,3,5-triazin, Dichlorophen, Diuron, Endothal, Fentinacetat, Isoproturon, Methabenzthiazuron, Oxyfluorfen, Quinoclamine und Terbutryn;

10 Fungizide, wie Benzo[*b*]thiophencarbonsäurecyclohexylamid-S,S-dioxid, Dichlofluanid, Fluorfolpet, 3-Iod-2-propinyl-butylcarbamat, Tolyfluanid und Azole wie Azaconazole, Cyproconazole, Epoxyconazole, Hexaconazole, Metconazole, Propiconazole und Tebuconazole;

 Molluskizide, wie Fentinacetat, Metaldehyd, Methiocarb, Niclosamid, Thiodicarb und Trimethacarb;

15 Fe-chelate,

20 oder herkömmliche Antifouling-Wirkstoffe, wie 4,5-Dichlor-2-octyl-4-isothiazolin-3-on, Diiodmethylparatrylsulfon, 2-(N,N-Dimethylthiocarbamoylthio)-5-nitrothiazyl, Kalium-, Kupfer-, Natrium- und Zinksalze von 2-Pyridinthiol-1-oxid, Pyridin-triphenylboran, Tetrabutyl-distannoxan, 2,3,5,6-Tetrachlor-4-(methylsulfonyl)-pyridin, 2,4,5,6-Tetrachloroisophthalonitril, Tetramethylthiuramdisulfid und 2,4,6-Trichlorphenylmaleinimid.

25 Die verwendeten Antifouling-Mittel enthalten die erfindungsgemäßen Wirkstoff der erfindungsgemäßen Verbindungen in einer Konzentration von 0,001 bis 50 Gew.-%, insbesondere von 0,01 bis 20 Gew.-%.

30 Die erfindungsgemäßen Antifouling-Mittel enthalten desweiteren die üblichen Bestandteile wie z.B. in Ungerer, Chem. Ind. 1985, 37, 730-732 und Williams, Antifouling Marine Coatings, Noyes, Park Ridge, 1973 beschrieben.

Antifouling-Anstrichmittel enthalten neben den algiziden, fungiziden, molluskiziden und erfindungsgemäßen insektiziden Wirkstoffen insbesondere Bindemittel.

5 Beispiele für anerkannte Bindemittel sind Polyvinylchlorid in einem Lösungsmittelsystem, chlorierter Kautschuk in einem Lösungsmittelsystem, Acrylharze in einem Lösungsmittelsystem insbesondere in einem wässrigen System, Vinylchlorid/Vinylacetat-Copolymersysteme in Form wässriger Dispersionen oder in Form von organischen Lösungsmittelsystemen, Butadien/Styrol/Acrylnitril-Kautschuke, trocknende Öle, wie Leinsamenöl, Harzester oder modifizierte Hartharze in
10 Kombination mit Teer oder Bitumina, Asphalt sowie Epoxyverbindungen, geringe Mengen Chlorkautschuk, chloriertes Polypropylen und Vinylharze.

Gegebenenfalls enthalten Anstrichmittel auch anorganische Pigmente, organische Pigmente oder Farbstoffe, welche vorzugsweise in Seewasser unlöslich sind. Ferner
15 können Anstrichmittel Materialien, wie Kolophonium enthalten, um eine gesteuerte Freisetzung der Wirkstoffe zu ermöglichen. Die Anstriche können ferner Weichmacher, die rheologischen Eigenschaften beeinflussende Modifizierungsmittel sowie andere herkömmliche Bestandteile enthalten. Auch in Self-Polishing-Antifouling-Systemen können die erfindungsgemäßen Verbindungen oder die oben genannten
20 Mischungen eingearbeitet werden.

Die Wirkstoffe eignen sich auch zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, insbesondere von Insekten, Spinnentieren und Milben, die in geschlossenen Räumen, wie beispielsweise Wohnungen, Fabrikhallen, Büros, Fahrzeugkabinen u.ä. vorkommen.
25 Sie können zur Bekämpfung dieser Schädlinge allein oder in Kombination mit anderen Wirk- und Hilfsstoffen in Haushaltsinsektizid-Produkten verwendet werden. Sie sind gegen sensible und resistente Arten sowie gegen alle Entwicklungsstadien wirksam. Zu diesen Schädlingen gehören:

30 Aus der Ordnung der Scorpionidea z.B. Buthus occitanus.

Aus der Ordnung der Acarina z.B. *Argas persicus*, *Argas reflexus*, *Bryobia* spp., *Dermanyssus gallinae*, *Glyciphagus domesticus*, *Ornithodoros moubat*, *Rhipicephalus sanguineus*, *Trombicula alfreddugesi*, *Neutrombicula autumnalis*, *Dermatophagoides pteronissimus*, *Dermatophagoides forinae*.

5

Aus der Ordnung der Araneae z.B. *Aviculariidae*, *Araneidae*.

Aus der Ordnung der Opiliones z.B. *Pseudoscorpiones chelifer*, *Pseudoscorpiones cheiridium*, *Opiliones phalangium*.

10

Aus der Ordnung der Isopoda z.B. *Oniscus asellus*, *Porcellio scaber*.

Aus der Ordnung der Diplopoda z.B. *Blaniulus guttulatus*, *Polydesmus* spp.

15

Aus der Ordnung der Chilopoda z.B. *Geophilus* spp.

Aus der Ordnung der Zygentoma z.B. *Ctenolepisma* spp., *Lepisma saccharina*, *Lepismodes inquilinus*.

20

Aus der Ordnung der Blattaria z.B. *Blatta orientalis*, *Blattella germanica*, *Blattella asahinai*, *Leucophaea maderae*, *Panchlora* spp., *Parcoblatta* spp., *Periplaneta australasiae*, *Periplaneta americana*, *Periplaneta brunnea*, *Periplaneta fuliginosa*, *Supella longipalpa*.

25

Aus der Ordnung der Saltatoria z.B. *Acheta domesticus*.

Aus der Ordnung der Dermaptera z.B. *Forficula auricularia*.

Aus der Ordnung der Isoptera z.B. *Kaloterms* spp., *Reticulitermes* spp.

30

Aus der Ordnung der Psocoptera z.B. *Lepinatus* spp., *Liposcelis* spp.

- Aus der Ordnung der Coleoptera z.B. *Anthrenus* spp., *Attagenus* spp., *Dermestes* spp., *Latheticus oryzae*, *Necrobia* spp., *Ptinus* spp., *Rhizopertha dominica*, *Sitophilus granarius*, *Sitophilus oryzae*, *Sitophilus zeamais*, *Stegobium paniceum*.
- 5
- Aus der Ordnung der Diptera z.B. *Aedes aegypti*, *Aedes albopictus*, *Aedes taeniorhynchus*, *Anopheles* spp., *Calliphora erythrocephala*, *Chrysozona pluvialis*, *Culex quinquefasciatus*, *Culex pipiens*, *Culex tarsalis*, *Drosophila* spp., *Fannia canicularis*, *Musca domestica*, *Phlebotomus* spp., *Sarcophaga carnaria*, *Simulium* spp., *Stomoxys calcitrans*, *Tipula paludosa*.
- 10
- Aus der Ordnung der Lepidoptera z.B. *Achroia grisella*, *Galleria mellonella*, *Plodia interpunctella*, *Tinea cloacella*, *Tinea pellionella*, *Tineola bisselliella*.
- 15
- Aus der Ordnung der Siphonaptera z.B. *Ctenocephalides canis*, *Ctenocephalides felis*, *Pulex irritans*, *Tunga penetrans*, *Xenopsylla cheopis*.
- Aus der Ordnung der Hymenoptera z.B. *Camponotus herculeanus*, *Lasius fuliginosus*, *Lasius niger*, *Lasius umbratus*, *Monomorium pharaonis*, *Paravespula* spp., *Tetramorium caespitum*.
- 20
- Aus der Ordnung der Anoplura z.B. *Pediculus humanus capitis*, *Pediculus humanus corporis*, *Phthirus pubis*.
- 25
- Aus der Ordnung der Heteroptera z.B. *Cimex hemipterus*, *Cimex lectularius*, *Rhodinus prolixus*, *Triatoma infestans*.
- 30
- Die Anwendung im Bereich der Haushaltsinsektizide erfolgt allein oder in Kombination mit anderen geeigneten Wirkstoffen wie Phosphorsäureestern, Carbamaten, Pyrethroiden, Neonicotoiden, Wachstumsregulatoren oder Wirkstoffen aus anderen bekannten Insektizidklassen.

Die Anwendung erfolgt in Aerosolen, drucklosen Sprühmitteln, z.B. Pump- und Zer-
stäubersprays, Nebelautomaten, Foggern, Schäumen, Gelen, Verdampferprodukten
mit Verdampferplättchen aus Cellulose oder Kunststoff, Flüssigverdampfern, Gel-
5 und Membranverdampfern, propellergetriebenen Verdampfern, energielosen bzw.
passiven Verdampfungssystemen, Mottenpapieren, Mottensäckchen und Motten-
gelen, als Granulate oder Stäube, in Streuködern oder Köderstationen.

Anwendungsbeispiele

Beispiel A

5 **Meloidogyne-Test**

Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator: 2 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

10 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

15 Gefäße werden mit Sand, Wirkstofflösung, *Meloidogyne incognita*-Ei-Larven-Suspension und Salatsamen gefüllt. Die Salatsamen keimen und die Pflänzchen entwickeln sich. An den Wurzeln entwickeln sich die Gallen.

20 Nach der gewünschten Zeit wird die nematizide Wirkung an Hand der Gallenbildung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, dass keine Gallen gefunden wurden; 0 % bedeutet, dass die Zahl der Gallen an den behandelten Pflanzen der unbehandelten Kontrolle entspricht.

Bei diesem Test zeigen z.B. die Verbindungen der Herstellungsbeispiele I-66, I-72, I-76, I-99, I-135, I-144, I-150 und I-155 gute Wirksamkeit.

Beispiel B**Myzus-Test (Spritzbehandlung)**

- 5 Lösungsmittel: 78 Gewichtsteile Aceton
 1,5 Gewichtsteile Dimethylformamid
Emulgator: 0,5 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykoether

10 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigem Wasser auf die gewünschte Konzentration.

15 Chinakohlblattscheiben (*Brassica pekinensis*), die von allen Stadien der Grünen Pfirsichblattlaus (*Myzus persicae*) befallen sind, werden mit einer Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration gespritzt.

20 Nach der gewünschten Zeit wird die Wirkung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, dass alle Blattläuse abgetötet wurden; 0 % bedeutet, dass keine Blattläuse abgetötet wurden.

Bei diesem Test zeigen z.B. die Verbindungen der Herstellungsbeispiele I-91, I-126 und I-140 gute Wirksamkeit.

Beispiel C**Phaedon-Test (Spritzbehandlung)**

- 5 Lösungsmittel: 78 Gewichtsteile Aceton
 1,5 Gewichtsteile Dimethylformamid
Emulgator: 0,5 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykolether

10 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigem Wasser auf die gewünschte Konzentration.

15 Chinakohlblattscheiben (*Brassica pekinensis*) werden mit einer Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration gespritzt und nach dem Abtrocknen mit Larven des Meerrettichblattkäfers (*Phaedon cochleariae*) besetzt.

20 Nach der gewünschten Zeit wird die Wirkung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, dass alle Käferlarven abgetötet wurden; 0 % bedeutet, dass keine Käferlarven abgetötet wurde.

Bei diesem Test zeigt z.B. die Verbindung des Herstellungsbeispiels I-105 gute Wirksamkeit.

Beispiel D**Spodoptera frugiperda-Test**

- 5 Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid
Emulgator: 2 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykolether

10 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigem Wasser auf die gewünschte Konzentration.

15 Kohlblätter (*Brassica oleracea*) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit Raupen des Heerwurms (*Spodoptera frugiperda*) besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.

20 Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, dass alle Raupen abgetötet wurden; 0 % bedeutet, dass keine Raupen abgetötet wurden.

Bei diesem Test zeigt z.B. die Verbindung des Herstellungsbeispiels I-70 gute Wirksamkeit.

Beispiel E**Spodoptera frugiperda-Test/Kunstfutter**

- 5 Lösungsmittel: 31 Gewichtsteile Aceton
Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

10 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigem Wasser auf die gewünschte Konzentration.

15 Auf eine genormte Menge Kunstfutter wird eine angegebene Menge Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration pipettiert. In 6-facher Wiederholung werden je eine Larve (L3) des Heerwurms (*Spodoptera frugiperda*) auf das Futter gesetzt.

20 Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, dass alle Tiere abgetötet wurden; 0 % bedeutet, dass keine Tiere abgetötet wurden.

Bei diesem Test zeigt z.B. die Verbindung des Herstellungsbeispiels I-22 gute Wirksamkeit.

Beispiel F**Tetranychus-Test (OP-resistent/Spritzbehandlung)**

- 5 Lösungsmittel: 78 Gewichtsteile Aceton
 1,5 Gewichtsteile Dimethylformamid
Emulgator: 0,5 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykolether

10 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigem Wasser auf die gewünschte Konzentration.

15 Bohnenblattscheiben (*Phaseolus vulgaris*), die von allen Stadien der gemeinen Spinnmilbe (*Tetranychus urticae*) befallen sind, werden mit einer Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration gespritzt.

20 Nach der gewünschten Zeit wird die Wirkung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, dass alle Spinnmilben abgetötet wurden; 0 % bedeutet, dass keine Spinnmilben abgetötet wurden.

Bei diesem Test zeigen z.B. die Verbindungen der Herstellungsbeispiele I-90 und I-95 gute Wirksamkeit.

Beispiel G**Tetranychus-Test (OP-resistent/Tauchbehandlung)**

- 5 Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid
Emulgator: 2 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

10 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigem Wasser auf die gewünschte Konzentration.

15 Bohnenpflanzen (*Phaseolus vulgaris*), die stark von allen Stadien der Gemeinen Spinnmilbe (*Tetranychus urticae*) befallen sind, werden in eine Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration getaucht.

Nach der gewünschten Zeit wird die Wirkung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, dass alle Spinnmilben abgetötet wurden; 0 % bedeutet, dass keine Spinnmilben abgetötet wurden.

20 Bei diesem Test zeigt z. B. die Verbindung des Herstellungsbeispiels I-22 gute Wirksamkeit.

Herstellungsbeispiele

Beispiel (I-1)

5 *(E/Z)*-9-(3,4-Dichlorbenzyloxyimino)-spinosyn A-Aglykon:

Das 9-Ketospinosyn A-Aglykon [Verbindung der allgemeinen Formel (II), worin R¹ für Wasserstoff und A-B für die Gruppe -HC=CH- steht], kann entsprechend WO 02/079184 hergestellt werden.

10

50,0 mg (0,125 mmol) des 9-Ketospinosyn A-Aglykon wird in 2 ml abs. Pyridin verrührt und mit 143,1g (0,625 mmol) O-(3,4-Dichlorbenzyl)-hydroxylamin versetzt. Nach 24 Stunden Rühren bei 25 °C wird der gesamte Reaktionsansatz im Vakuum eingeeengt. Anschließend erfolgt eine Säulenchromatographie an Kiesel (Kieselgel 15 60-Merck, Korngröße: 0,04 bis 0,063 mm) mit dem Fließmittel Cyclohexan: Essigsäureethylester (4:1) und Auftrennung des *(E/Z)*-Isomerengemisches. Man erhält 46,8 mg (65,2 % der Theorie) des *(Z)*-9-(3,4-Dichlorbenzyloxyimino)-spinosyn A-Aglykon und 27,1 mg (37,7 % der Theorie) des *(E)*-9-(3,4-Dichlorbenzyloxyimino)-spinosyn A-Aglykon.

20

(Z)-9-(3,4-Dichlorbenzyloxyimino)-spinosyn A-Aglykon:

$C_{31}H_{37}Cl_2NO_5$ (574,5) LC-MS: m/z (%) = 574 (M^+ , 100); R_t = 8,50 min.

25

(E)-9-(3,4-Dichlorbenzyloxyimino)-spinosyn A-Aglykon:

¹³C-NMR: DMF-d₇, δ = 9,5, 16,2 (CH₃); 22,5, 28,9, 30,5, 34,3; 35,6 (5x CH₂); 33,1 (C-8); 35,1 (C-10); 41,8; 41,9, 46,3, 48,7, 48,8, 49,5, (CH); 72,1 (CH-OH); 74,0 (O-CH₂); 76,7 (CH-O-); 129,8, 129,6 (-HC=CH-); 128,6, 130,3, 131,2, 141,1 (4x Ar-C); 30 131,1, 132,0 (2x Ar-C-Cl); 145,0, 147,9 (-HC=C-) 162,9 (C=N-); 172,7, 203,9 (C=O) ppm.

$C_{31}H_{37}Cl_2NO_5$ (574,5) LC-MS: m/z (%) = 574 (M^+); R_t = 8,74 min.

Beispiel (I-2)

(*E/Z*)-17- β -Desosaminy-9-[2-chloro-pyrid-5-yl-methoximino)-spinosyn A:

5

Das 17- β -Desosaminy-9-ketospinosyn A 9-Pseudoaglykon [Verbindung der allgemeinen Formel (II), worin R¹ für den Desosaminyrest und A-B für die Gruppe -HC=CH- steht], kann entsprechend WO 02/079184 hergestellt werden.

10 287,5 mg (0,515 mmol) des 17- β -Desosaminy-9-ketospinosyn A 9-Pseudoaglykons werden in 25 ml abs. Pyridin verrührt und mit 327,0 g (2,06 mmol) O-(2-Chloro-pyrid-5-yl-methy)-hydroxylamin versetzt. Nach 24 Stunden Rühren bei 25 °C wird der gesamte Reaktionsansatz im Vakuum eingengt. Anschließend erfolgt eine Säulenchromatographie an Kieselgel (Kieselgel 60-Merck, Korngröße: 0,04 bis 0,063 mm) mit dem Fließmittel Dichlormethan: Methanol (10:1) und Auftrennung des (*E/Z*)-Isomerengemisches. Man erhält 128 mg (35,5 % der Theorie) des (*Z*)-17- β -Desosaminy-9-[2-chloro-pyrid-5-yl-methoximino)-spinosyn A und 68,9 mg (19,1 % der Theorie) des (*E*)-17- β -Desosaminy-9-[2-chloro-pyrid-5-yl-methoximino)-spinosyn A.

20

(*Z*)-17- β -Desosaminy-9-[2-chloro-pyrid-5-yl-methoximino)-spinosyn A:

¹³C-NMR: DMF-d₇, δ = 32,5 (C-10); 35,5 (C-8) ppm.

C₃₈H₅₂ClN₃O₇ (698,3) LC-MS: *m/z* (%) = 698 (M⁺); R_t = 5.98 min.

25

(*E*)-17- β -Desosaminy-9-[2-chloro-pyrid-5-yl-methoximino)-spinosyn A:

¹³C-NMR: DMF-d₇, δ = 35,3 (C-10); 33,3 (C-8) ppm.

C₃₈H₅₂ClN₃O₇ (698,3) LC-MS: *m/z* (%) = 698 (M⁺); R_t = 5.68 min.

30

Beispiel (I-3)

5 (E/Z)-9-[N-(4-Trifluoromethoxy-phenyl-aminocarbonyl)-hydrazono)-spinosyn A-Aglykon:

Das 9-Ketospinosyn A-Aglykon [Verbindung der allgemeinen Formel (II), worin R¹ für Wasserstoff und A-B für die Gruppe -HC=CH- steht], kann entsprechend WO 02/079184 hergestellt werden.

10 150,0 mg (0,375 mmol) des 9-Ketospinosyn A-Aglykon werden in 20 ml abs. Pyridin verrührt und mit 353,3 mg (1,49 mmol) 4-(Trifluormethoxy-phenyl)-semicarbazid versetzt. Nach 24 Stunden Rühren bei 25 °C wird der gesamte Reaktionsansatz im Vakuum eingeeengt. Anschließend erfolgt eine erste Vorreinigung mittels Säulen-

15 chromatographie an Kieselgel (Kieselgel 60-Merck, Korngröße: 0,04 bis 0,063 mm) mit dem Fließmittel Cyclohexan: Aceton (2:1) und danach eine zweite Säulen-

20 chromatographie mit dem Fließmittel Cyclohexan: Aceton (3:1). Danach wird das (E/Z)-Isomerengemisches mittels präparativer HPLC aufgetrennt. Man erhält 56,2 mg (24,3 % der Theorie) des (Z)-9-[N-(4-Trifluoromethoxy-phenyl-aminocarbonyl)-hydrazono)-spinosyn A-Aglykon und 92,0 mg (39,7 % der Theorie) des (E)-9-[N-(4-

20 Trifluoromethoxy-phenyl-aminocarbonyl)-hydrazono)-spinosyn A-Aglykon.

(Z)-9-[N-(4-Trifluoromethoxy-phenyl-aminocarbonyl)-hydrazono)-spinosyn A-Aglykon:

25 ¹³C-NMR (DMF-d₇, δ) = 32,9 (C-10); 38,0 (C-8) ppm.

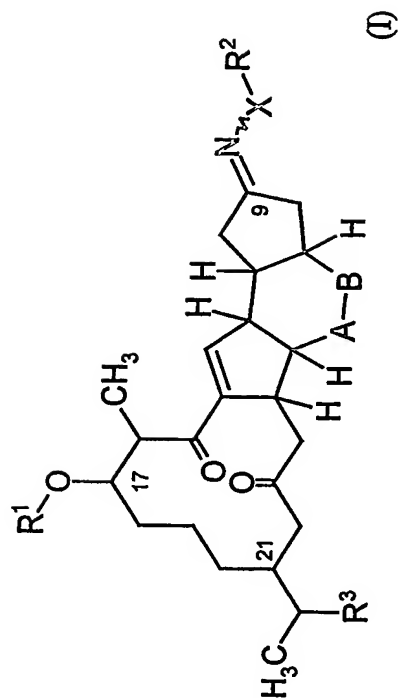
C₃₂H₃₈F₃N₃O₆ (617,6) LC-MS: m/z (%) = 618 (MH⁺); R_t = 7,69 min.

(E)-9-[N-(4-Trifluoromethoxy-phenyl-aminocarbonyl)-hydrazono)-spinosyn A-Aglykon:

30 C₃₂H₃₈F₃N₃O₆ (617,6) LC-MS: m/z (%) = 618 (MH⁺); R_t = 7,59 min.

Analog den vorhergehenden Beispielen I-1 bis I-3 können die in der nachstehenden Tabelle 3 aufgeführten Spinosyn-Derivate der allgemeinen Formel (I) hergestellt werden.

Tabelle 3



Bsp. Nr.	Isomer[a]	R ¹	X	R ²	A-B	R ³	Physikalische Daten[b]
I-4	Z	H	O	-Me	-HC=CH-	H	32,3 (C-10); 35,8 (C-8) (CD ₃ CN). 430 (MH ⁺ , 100); 6.36 min C ₂₅ H ₃₅ NO ₃ (429.5)
I-5	E	H	O	-Me	-HC=CH-	H	35,2 (C-10); 32,9 (C-8) (CD ₃ CN). 430 (MH ⁺ , 100); 6.51 min C ₂₅ H ₃₅ NO ₃ (429.5)
I-6	Z	H	O	-CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ -O-Me	-HC=CH-	H	32,7 (C-10); 35,8 (C-8) (CD ₃ CN). 504 (MH ⁺ , 100); 6.14 min C ₂₈ H ₄₁ NO ₇ (503,6)
I-7	E	H	O	-CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ -O-Me	-HC=CH-	H	504 (MH ⁺ , 100); 6.29 min C ₂₈ H ₄₁ NO ₇ (503,6)

Tabelle 3 (Fortsetzung)

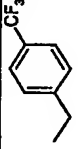
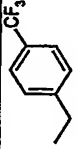
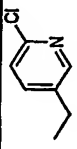
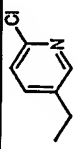
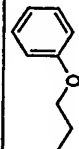
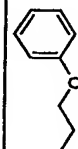
Bsp.- Nr.	Isomer ^[a]	R ¹	X	R ²	A-B	R ³	Physikalische Daten ^[b]
I-8	Z	H	O		-HC=CH-	H	574 (MH ⁺ , 100); 8,19 min <i>C</i> ₃₂ <i>H</i> ₃₈ <i>F</i> ₃ <i>NO</i> ₅ (573,6)
I-9	E	H	O		-HC=CH-	H	35,3 (C-10); 33,3 (C-8) (CD ₃ CN). 574 (MH ⁺ , 100); 8,36 min <i>C</i> ₃₂ <i>H</i> ₃₈ <i>F</i> ₃ <i>NO</i> ₅ (573,6)
I-10	Z	H	O		-HC=CH-	H	32,5 (C-10); 35,5 (C-8) (DMF-d ₇). 541 (M ⁺ , 100); 7,12 min <i>C</i> ₃₀ <i>H</i> ₃₇ <i>ClN</i> ₂ <i>O</i> ₅ (541,0)
I-11	E	H	O		-HC=CH-	H	35,3 (C-10); 33,3 (C-8) (DMF-d ₇). 541 (M ⁺ , 100); 7,24 min <i>C</i> ₃₀ <i>H</i> ₃₇ <i>ClN</i> ₂ <i>O</i> ₅ (541,0)
I-12	Z	H	O		-HC=CH-	H	32,6 (C-10); 35,8 (C-8) (CD ₃ CN). 536 (MH ⁺ , 100); 7,62 min <i>C</i> ₃₂ <i>H</i> ₄₁ <i>NO</i> ₆ (535,7)
I-13	E	H	O		-HC=CH-	H	536 (MH ⁺ , 100); 7,72 min <i>C</i> ₃₂ <i>H</i> ₄₁ <i>NO</i> ₆ (535,7)
I-14	Z	H	O	-H	-HC=CH-	H	31,6 (C-10); 35,5 (C-8) (DMF-d ₇). 416 (MH ⁺ , 100); 5,22 min <i>C</i> ₂₄ <i>H</i> ₃₃ <i>NO</i> ₅ (415,5)

Tabelle 3 (Fortsetzung)


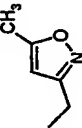
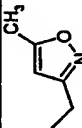


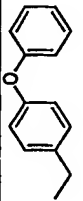
Bsp.- Nr.	Isomer[a]	R ¹	X	R ²	A-B	R ³	Physikalische Daten[b]
I-15	E	H	O	-H	-HC=CH-	H	35,1 (C-10); 32,3 (C-8) (DMF-d ₇). 416 (MH ⁺ , 100); 5,34 min <i>C₂₄H₃₃NO₅ (415,5)</i>
I-16	Z	H	O		-HC=CH-	H	32,5 (C-10); 35,8 (C-8) (CD ₃ CN). 512 (MH ⁺ , 100); 5,88 min <i>C₂₇H₃₇N₅O₅ (511,6)</i>
I-17	Z	H	O		-HC=CH-	H	32,6 (C-10); 35,8 (C-8) (CD ₃ CN). 511 (MH ⁺ , 100); 6,73 min <i>C₂₉H₃₈N₂O₆ (510,6)</i>
I-18	E	H	O		-HC=CH-	H	511 (MH ⁺ , 100); 6,79 min <i>C₂₉H₃₈N₂O₆ (510,6)</i>
I-19	Z	H	NH		-HC=CH-	H	32,8 (C-10); 38,2 (C-8) (CD ₃ CN). 488 (MH ⁺ , 100); 5,98 min <i>C₂₆H₃₇N₃O₄S (487,6)</i>
I-20	E	H	NH		-HC=CH-	H	37,8 (C-10); 33,5 (C-8) (CD ₃ CN). 488 (MH ⁺ , 100); 5,98 min <i>C₂₆H₃₇N₃O₄S (487,6)</i>
I-21	Z	H	O		-HC=CH-	H	598 (MH ⁺ , 100); 8,53 min <i>C₃₇H₄₃NO₆ (597,7)</i>

Tabelle 3 (Fortsetzung)

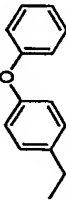
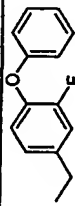
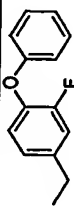
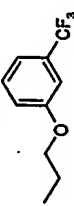
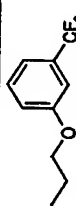
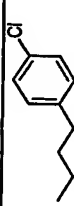
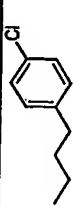
Bsp.-Nr.	Isomer[a]	R ¹	X	R ²	A-B	R ³	Physikalische Daten [b]
I-22	E	H	O		-HC=CH-	H	35,0 (C-10); 33,0 (C-8) (DMF-d ₇). 598 (MH ⁺ , 100); 8,67 min <i>C</i> ₃₇ <i>H</i> ₄₃ <i>NO</i> ₆ (597,7)
I-23	Z	H	O		-HC=CH-	H	32,7 (C-10); 35,8 (C-8) (CD ₃ CN). 616 (MH ⁺ , 100); 8,43 min <i>C</i> ₃₇ <i>H</i> ₄₂ <i>FNO</i> ₆ (615,7)
I-24	E	H	O		-HC=CH-	H	616 (MH ⁺ , 100); 8,56 min <i>C</i> ₃₇ <i>H</i> ₄₂ <i>FNO</i> ₆ (615,7)
I-25	Z	H	O		-HC=CH-	H	32,6 (C-10); 35,8 (C-8) (CD ₃ CN). 604 (MH ⁺ , 100); 8,20 min <i>C</i> ₃₃ <i>H</i> ₄₀ <i>F</i> ₃ <i>NO</i> ₆ (603,6)
I-26	E	H	O		-HC=CH-	H	604 (MH ⁺ , 100); 8,31 min <i>C</i> ₃₃ <i>H</i> ₄₀ <i>F</i> ₃ <i>NO</i> ₆ (603,6)
I-27	Z	H	O		-HC=CH-	H	32,3 (C-10); 36,0 (C-8) (DMF-d ₇). 568 (M ⁺ , 100); 8,59 min <i>C</i> ₃₃ <i>H</i> ₄₂ <i>ClNO</i> ₅ (568,1)
I-28	E	H	O		-HC=CH-	H	568 (M ⁺ , 100); 8,85 min <i>C</i> ₃₃ <i>H</i> ₄₂ <i>ClNO</i> ₅ (568,1)

Tabelle 3 (Fortsetzung)

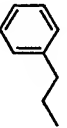
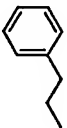

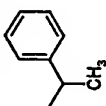
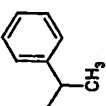
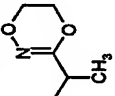
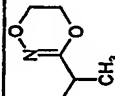
Bsp.- Nr.	Isomer[a]	R ¹	X	R ²	A-B	R ³	Physikalische Daten[b]
I-29	Z	H	O		-HC=CH-	H	32,6 (C-10); 35,8 (C-8) (CD ₃ CN). 520 (MH ⁺ , 100); 7,92 min C ₃₂ H ₄₁ NO ₅ (519,7)
I-30	E	H	O		-HC=CH-	H	520 (MH ⁺ , 100); 8,08 min C ₃₂ H ₄₁ NO ₅ (519,7)
I-31	Z	H	O		-HC=CH-	H	32,6 (C-10); 35,8 (C-8) (CD ₃ CN). 460 (MH ⁺ , 100); 6,22 min C ₂₆ H ₃₇ NO ₆ (459,5)
I-32	Z	H	O		-HC=CH-	H	520 (MH ⁺ , 100); 7,86 min C ₃₂ H ₄₁ NO ₅ (519,6)
I-33	E	H	O		-HC=CH-	H	32,7 (C-10); 35,8 (C-8) (CD ₃ CN). 520 (MH ⁺ , 100); 8,17 min C ₃₂ H ₄₁ NO ₅ (519,6)
I-34	Z	H	O		-HC=CH-	H	32,7 (C-10); 35,8 (C-8) (CD ₃ CN). 529 (MH ⁺ , 100); 6,18 min C ₂₉ H ₄₀ N ₂ O ₇ (528,6)
I-35	E	H	O		-HC=CH-	H	35,3 (C-10); 33,2 (C-8) (CD ₃ CN). 529 (MH ⁺ , 100); 6,40 min C ₂₉ H ₄₀ N ₂ O ₇ (528,6)

Tabelle 3 (Fortsetzung)

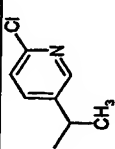
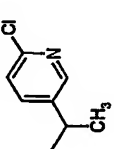
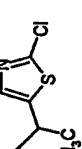
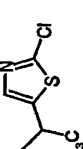
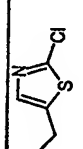
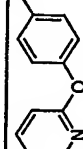
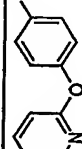
Bsp.- Nr.	Isomer[a]	R ¹	X	R ²	A-B	R ³	Physikalische Daten[b]
I-36	Z	H	O		-HC=CH-	H	32,7 (C-10); 35,8 (C-8) (CD ₃ CN). 555 (M ⁺ , 100); 7,38 min C ₃₁ H ₃₉ N ₂ O ₅ (555,1)
I-37	E	H	O		-HC=CH-	H	555 (M ⁺ , 100); 7,60 min C ₃₁ H ₃₉ N ₂ O ₅ (555,1)
I-38	Z	H	O		-HC=CH-	H	561 (M ⁺ , 100); 7,81 min C ₂₉ H ₃₇ ClN ₂ O ₅ S (561,1)
I-39	E	H	O		-HC=CH-	H	35,4 (C-10); 33,4 (C-8) (CD ₃ CN). 561 (M ⁺ , 100); 8,02 min C ₂₉ H ₃₇ ClN ₂ O ₅ S (561,1)
I-40	Z	H	O		-HC=CH-	H	32,5 (C-10); 35,5 (C-8) (DMF-d ₇). 547 (M ⁺ , 100); 7,53 min C ₂₈ H ₃₅ ClN ₂ O ₅ S (547,1)
I-41	Z	H	O		-HC=CH-	H	32,5 (C-10); 35,5 (C-8) (DMF-d ₇). 633 (M ⁺ , 100); 8,28 min C ₃₆ H ₄₁ ClN ₂ O ₆ (633,1)
I-42	Z	H	O		-HC=CH-	H	633 (M ⁺ , 100); 8,37 min C ₃₆ H ₄₁ ClN ₂ O ₆ (633,1)

Tabelle 3 (Fortsetzung)

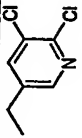
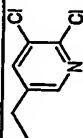
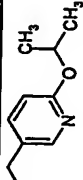
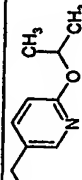
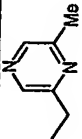
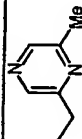
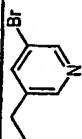
Bsp.- Nr.	Isomer[a]	R ¹	X	R ²	A-B	R ³	Physikalische Daten[b]
I-43	Z	H	O		-HC=CH-	H	32,5 (C-10); 35,5 (C-8) (DMF-d ₇). 575 (M ⁺ , 100); 7,84 min C ₃₀ H ₃₆ Cl ₂ N ₂ O ₅ (575,5)
I-44	E	H	O		-HC=CH-	H	575 (M ⁺ , 100); 7,99 min C ₃₀ H ₃₆ Cl ₂ N ₂ O ₅ (575,5)
I-45	Z	H	O		-HC=CH-	H	32,6 (C-10); 35,8 (C-8) (CD ₃ CN). 565 (M ⁺ , 100); 7,45 min C ₃₃ H ₄₄ N ₂ O ₆ (564,7)
I-46	E	H	O		-HC=CH-	H	565 (M ⁺ , 100); 8,01 min C ₃₃ H ₄₄ N ₂ O ₆ (564,7)
I-47	Z	H	O		-HC=CH-	H	522 (M ⁺ , 100); 6,22 min C ₃₀ H ₃₉ N ₃ O ₅ (521,6)
I-48	E	H	O		-HC=CH-	H	35,3 (C-10); 33,3 (C-8) (CD ₃ CN). 522 (M ⁺ , 100); 6,27 min C ₃₀ H ₃₉ N ₃ O ₅ (521,6)
I-49	Z	H	O		-HC=CH-	H	587 (M ⁺ , 100); 7,17 min C ₃₀ H ₃₇ BrN ₂ O ₅ (585,5)

Tabelle 3 (Fortsetzung)

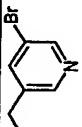
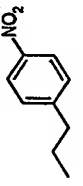
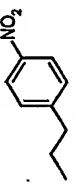
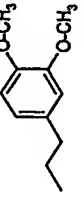
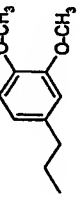
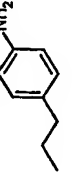
Bsp.- Nr.	Isomer[a]	R ¹	X	R ²	A-B	R ³	Physikalische Daten[b]
I-50	E	H	O		-HC=CH-	H	35,1 (C-10); 33,1 (C-8) (CD ₃ CN). 587 (MH ⁺ , 100); 7,32 min C ₃₀ H ₃₇ BrN ₂ O ₅ (585,5)
I-51	Z	H	O		-HC=CH-	H	32,6 (C-10); 35,8 (C-8) (CD ₃ CN). 565 (MH ⁺ , 100); 7,67 min C ₃₂ H ₄₀ N ₂ O ₇ (564,6)
I-52	Z	H	O		-HC=CH-	H	35,3 (C-10); 35,0 (C-8) (CD ₃ CN). 565 (MH ⁺ , 100); 7,71 min C ₃₂ H ₄₀ N ₂ O ₇ (564,6)
I-53	Z	H	O		-HC=CH-	H	32,5 (C-10); 35,5 (C-8) (DMF-d ₇). 580 (MH ⁺ , 100); 7,36 min C ₃₄ H ₄₅ NO ₇ (579,7)
I-54	E	H	O		-HC=CH-	H	35,0 (C-10); 33,0 (C-8) (DMF-d ₇). 580 (MH ⁺ , 100); 7,36 min C ₃₄ H ₄₅ NO ₇ (579,7)
I-55	Z	H	O		-HC=CH-	H	32,4 (C-10); 35,5 (C-8) (DMF-d ₇). 535 (MH ⁺ , 100); 5,33 min C ₃₂ H ₄₂ N ₂ O ₅ (534,6)

Tabelle 3 (Fortsetzung)

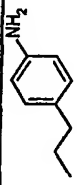
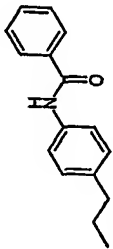
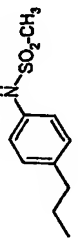
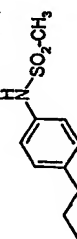
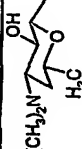
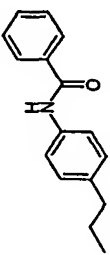
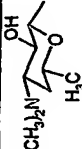
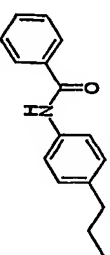
Bsp.- Nr.	Isomer[a]	R ¹	X	R ²	A-B	R ³	Physikalische Daten[b]
I-56	E	H	O		-HC=CH-	H	35,0 (C-10); 33,0 (C-8) (DMF-d ₇). 535 (MH ⁺ , 100); 5,23 min C ₃₂ H ₄₂ N ₂ O ₅ (534,6)
I-57	Z	H	O		-HC=CH-	H	32,4 (C-10); 35,5 (C-8) (DMF-d ₇). 621 (M ⁺); 7,53 min C ₃₉ H ₄₅ N ₂ O ₅ (621,8)
I-58	Z	H	O		-HC=CH-	H	32,4 (C-10); 35,5 (C-8) (DMF-d ₇). 613 (MH ⁺ , 100); 6,77 min C ₃₃ H ₄₄ N ₂ O ₇ S (612,7)
I-59	E	H	O		-HC=CH-	H	35,0 (C-10); 33,0 (C-8) (DMF-d ₇). 613 (MH ⁺ , 100) / 6,63 min C ₃₃ H ₄₄ N ₂ O ₇ S (612,7)
I-60	Z		O		-HC=CH-	H	33,0 (C-10); 35,0 (C-8) (DMF-d ₇). 796 (M ⁺ , 100); 6,09 min C ₄₇ H ₆₁ N ₃ O ₈ (796,0)
I-61	E		O		-HC=CH-	H	35,6 (C-10); 32,4 (C-8) (DMF-d ₇). 796 (M ⁺ , 100); 5,89 min C ₄₇ H ₆₁ N ₃ O ₈ (796,0)

Tabelle 3 (Fortsetzung)

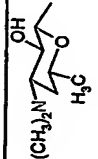
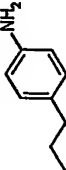
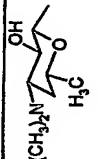
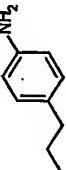
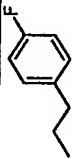
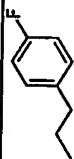
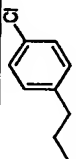
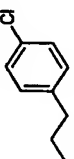
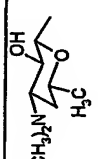
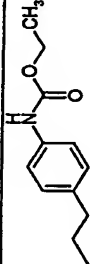
Bsp.- Nr.	Isomer[a]	R ¹	X	R ²	A-B	R ³	Physikalische Daten[b]
I-62	Z		O		-HC=CH-	H	32,4 (C-10); 35,5 (C-8) (DMF-d ₇). 692 (MH ⁺ , 100); 4,48 min <i>C</i> ₄₀ <i>H</i> ₅₇ <i>N</i> ₃ <i>O</i> ₇ (691,9)
I-63	E		O		-HC=CH-	H	35,1 (C-10); 33,0 (C-8) (DMF-d ₇). 692 (MH ⁺ , 100); 4,48 min <i>C</i> ₄₀ <i>H</i> ₅₇ <i>N</i> ₃ <i>O</i> ₇ (691,9)
I-64	Z	H	O		-HC=CH-	H	32,5 (C-10); 35,5 (C-8) (DMF-d ₇). 538 (M ⁺ , 100); 7,89 min <i>C</i> ₃₂ <i>H</i> ₄₀ <i>N</i> ₂ <i>FNO</i> ₅ (537,6)
I-65	E	H	O		-HC=CH-	H	538 (MH ⁺ , 100); 8,01 min <i>C</i> ₃₂ <i>H</i> ₄₀ <i>N</i> ₂ <i>FNO</i> ₅ (537,6)
I-66	Z	H	O		-HC=CH-	H	554 (M ⁺ , 100); 8,28 min <i>C</i> ₃₂ <i>H</i> ₄₀ <i>ClNO</i> ₅ (554,1)
I-67	E	H	O		-HC=CH-	H	35,0 (C-10); 33,0 (C-8) (DMF-d ₇). 554 (MH ⁺ , 100); 8,48 min <i>C</i> ₃₂ <i>H</i> ₄₀ <i>ClNO</i> ₅ (554,1)
I-68	Z		O		-HC=CH-	H	764 (MH ⁺ , 100); 6,06 min <i>C</i> ₄₃ <i>H</i> ₆₁ <i>N</i> ₃ <i>O</i> ₉ (763,9)

Tabelle 3 (Fortsetzung)

Bsp.- Nr.	Isomer[a]	R ¹	X	R ²	A-B	R ³	Physikalische Daten[b]
I-69	E		O		-HC=CH-	H	35,0 (C-10); 33,0 (C-8) (DMF-d ₇). 764 (MH ⁺ , 100); 6,08 min C ₄₃ H ₆₁ N ₃ O ₉ (763,9)
I-70	Z		O		-HC=CH-	H	760 (MH ⁺ , 100); 5,63 min C ₄₄ H ₆₁ N ₃ O ₈ (759,9)
I-71	E		O		-HC=CH-	H	34,9 (C-10); 33,0 (C-8) (DMF-d ₇). 760 (MH ⁺ , 100); 5,76 min C ₄₄ H ₆₁ N ₃ O ₈ (759,9)
I-72	Z		O		-HC=CH-	H	770 (M ⁺ , 100) / 5,66 min C ₄₁ H ₅₉ N ₃ O ₉ S (770)
I-73	E		O		-HC=CH-	H	34,9 (C-10); 33,0 (C-8) (DMF-d ₇). 770 (M ⁺ , 100) / 5,63 min C ₄₁ H ₅₉ N ₃ O ₉ S (770)
I-74	Z	H	O		-HC=CH-	H	32,4 (C-10); 35,5 (C-8) (DMF-d ₇). 617 (MH ⁺ , 100); 7,34 min C ₃₇ H ₄₉ N ₂ O ₆ (616,7)
I-75	E	H	O		-HC=CH-	H	35,0 (C-10); 32,9 (C-8) (DMF-d ₇). 617 (MH ⁺ , 100); 7,36 min C ₃₇ H ₄₉ N ₂ O ₆ (616,7)

Tabelle 3 (Fortsetzung)

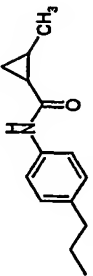
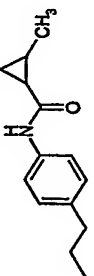
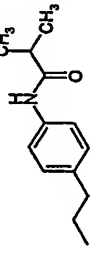
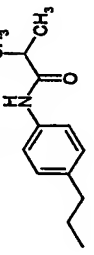
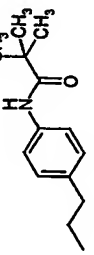
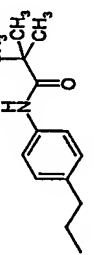
Bsp.- Nr.	Isomer[a]	R ¹	X	R ²	A-B	R ³	Physikalische Daten[b]
I-76	Z	H	O		-HC=CH-	H	32,4 (C-10); 35,5 (C-8) (DMF-d ₇). 617 (MH ⁺ , 100); 7,16 min <i>C</i> ₃₇ <i>H</i> ₄₈ <i>N</i> ₂ <i>O</i> ₆ (616,7)
I-77	E	H	O		-HC=CH-	H	35,0 (C-10); 33,0 (C-8) (DMF-d ₇). 617 (MH ⁺ , 100); 7,30 min <i>C</i> ₃₇ <i>H</i> ₄₈ <i>N</i> ₂ <i>O</i> ₆ (616,7)
I-78	Z	H	O		-HC=CH-	H	32,4 (C-10); 35,5 (C-8) (DMF-d ₇). 605 (MH ⁺ , 100); 7,16 min <i>C</i> ₃₆ <i>H</i> ₄₈ <i>N</i> ₂ <i>O</i> ₆ (604,7)
I-79	E	H	O		-HC=CH-	H	35,0 (C-10); 33,0 (C-8) (DMF-d ₇). 605 (MH ⁺ , 100); 7,11 min <i>C</i> ₃₆ <i>H</i> ₄₈ <i>N</i> ₂ <i>O</i> ₆ (604,7)
I-80	Z	H	O		-HC=CH-	H	32,4 (C-10); 35,5 (C-8) (DMF-d ₇). 619 (MH ⁺ , 100); 7,49 min <i>C</i> ₃₇ <i>H</i> ₅₀ <i>N</i> ₂ <i>O</i> ₆ (618,8)
I-81	E	H	O		-HC=CH-	H	35,0 (C-10); 33,0 (C-8) (DMF-d ₇). 619 (MH ⁺ , 100); 7,54 min <i>C</i> ₃₇ <i>H</i> ₅₀ <i>N</i> ₂ <i>O</i> ₆ (618,8)

Tabelle 3 (Fortsetzung)

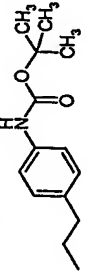
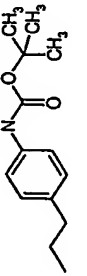
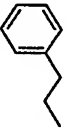
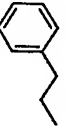
Bsp.- Nr.	Isomer ^[a]	R ¹	X	R ²	A-B	R ³	Physikalische Daten ^[b]
I-82	Z	H	O		-HC=CH-	H	635 (MH ⁺ , 100); 8,06 min <i>C</i> ₃₇ <i>H</i> ₅₀ <i>N</i> ₂ <i>O</i> ₇ (634,8)
I-83	E	H	O		-HC=CH-	H	35,0 (C-10); 33,0 (C-8) (DMF-d ₇). 635 (MH ⁺ , 100); 8,08 min <i>C</i> ₃₇ <i>H</i> ₅₀ <i>N</i> ₂ <i>O</i> ₇ (634,8)
I-84	E	H	O		-H ₂ C-CH ₂ -	H	34,0 (C-8); 36,1 (C-10) (CDCl ₃); 2,04 (t, 10-H) (CDCl ₃); 522 (MH ⁺ , 100) / 7,79 min; 7,21 min; <i>C</i> ₃₂ <i>H</i> ₄₃ <i>NO</i> ₅ (521,7)
I-85	Z	H	O		-H ₂ C-CH ₂ -	H	33,3 (C-10); 36,8 (C-8) (CDCl ₃); kein Triplett zwischen 2,0-2,1 (CDCl ₃); 522 (MH ⁺ , 100) / 7,61 min; 7,03 min; <i>C</i> ₃₂ <i>H</i> ₄₃ <i>NO</i> ₅ (521,7)

Tabelle 3 (Fortsetzung)

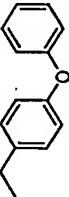
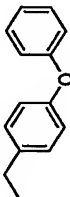
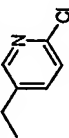
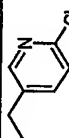
Bsp.- Nr.	Isomer ^[a]	R ¹	X	R ²	A-B	R ³	Physikalische Daten ^[b]
I-86	E	H	O		-H ₂ C-CH ₂ -	H	2.03 (t, H-10) (CDCl ₃); 600 (MH ⁺ , 100) / 8.47 min; 7.90 min; C ₃₇ H ₄₅ NO ₆ (599.8)
I-87	Z	H	O		-H ₂ C-CH ₂ -	H	kein Triplett zwischen 2.0-2.1 (CDCl ₃); 600 (MH ⁺ , 100) / 8.22 min; 7.65 min; C ₃₇ H ₄₅ NO ₆ (599.8)
I-88	E	H	O		-H ₂ C-CH ₂ -	H	2.03 (t, H-10) (CDCl ₃); 543 (MH ⁺ , 100) / 6.97 min; 6.38 min; C ₃₀ H ₃₉ ClN ₂ O ₅ (543.1)
I-89	Z	H	O		-H ₂ C-CH ₂ -	H	kein Triplett zwischen 2.0-2.1 (CDCl ₃); 543 (MH ⁺ , 100) / 6.89 min; 6.33 min; C ₃₀ H ₃₉ ClN ₂ O ₅ (543.1)

Tabelle 3 (Fortsetzung)

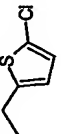
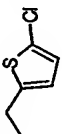
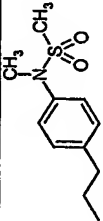
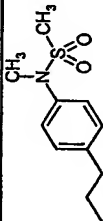
Bsp.- Nr.	Isomer ^[a]	R ¹	X	R ²	A-B	R ³	Physikalische Daten ^[b]
I-90	E	H	O		-H ₂ C-CH ₂ -	H	2.05 (t, H-10) (CDCl ₃); 548 (MH ⁺ , 100) / 8.10 min; 7.52 min; C ₂₉ H ₃₈ ClNO ₅ S (548.1)
I-91	Z	H	O		-H ₂ C-CH ₂ -	H	kein Triplett zwischen 2.0-2.1 (CDCl ₃); 548 (MH ⁺ , 100) / 7.95 min; 7.37 min; C ₂₉ H ₃₈ ClNO ₅ S (548.1)
I-92	E	H	O		-H ₂ C-CH ₂ -	H	2.04 (t, H-10) (CDCl ₃); 629 (MH ⁺ , 100) / 6.71 min; 6.13 min; C ₃₄ H ₄₈ N ₂ O ₇ S (628.8)
I-93	Z	H	O		-H ₂ C-CH ₂ -	H	kein Triplett zwischen 2.0-2.1 (CDCl ₃); 629 (MH ⁺ , 100) / 6.77 min; 6.19 min; C ₃₄ H ₄₈ N ₂ O ₇ S (628.8)

Tabelle 3 (Fortsetzung)

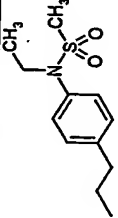
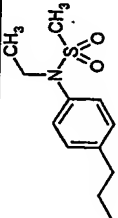
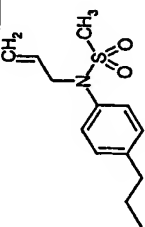
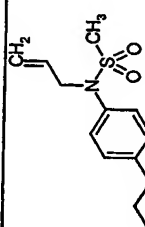
Bsp.- Nr.	Isomer[a]	R ¹	X	R ²	A-B	R ³	Physikalische Daten[b]
I-94	E	H	O		-H ₂ C-CH ₂ -	H	2.05 (t, H-10) (CDCl ₃); 643 (MH ⁺ , 100) / 6.96 min; 6.37 min; C ₃₅ H ₅₀ N ₂ O ₇ S (642.9)
I-95	Z	H	O		-H ₂ C-CH ₂ -	H	kein Triplett zwischen 2.0-2.1 (CDCl ₃); 643 (MH ⁺ , 100) / 7.05 min; 6.50 min; C ₃₅ H ₅₀ N ₂ O ₇ S (642.9)
I-96	E	H	O		-H ₂ C-CH ₂ -	H	2.05 (t, H-10) (CDCl ₃); 655 (MH ⁺ , 100) / 7.04 min; 6.45 min; C ₃₆ H ₅₀ N ₂ O ₇ S (654.9)
I-97	Z	H	O		-H ₂ C-CH ₂ -	H	kein Triplett zwischen 2.0-2.1 (CDCl ₃); 655 (MH ⁺ , 100) / 7.09 min; 6.51 min; C ₃₆ H ₅₀ N ₂ O ₇ S (654.9)

Tabelle 3 (Fortsetzung)

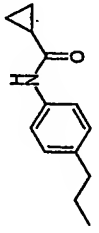
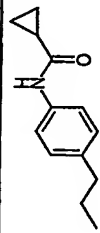
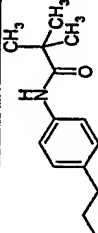
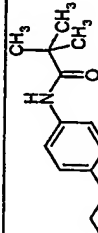
Bsp.- Nr.	Isomer[a]	R ¹	X	R ²	A-B	R ³	Physikalische Daten[b]
I-98	E	H	O		-H ₂ C-CH ₂ -	H	2.04 (t, H-10) (CDCl ₃); 605 (MH ⁺ , 100) / 6.71 min; 6.12 min; C ₃₆ H ₄₈ N ₂ O ₆ (604.8)
I-99	Z	H	O		-H ₂ C-CH ₂ -	H	kein Triplett zwischen 2.0-2.1 (CDCl ₃); 605 (MH ⁺ , 100) / 6.72 min; 6.13 min; C ₃₆ H ₄₈ N ₂ O ₆ (604.8)
I-100	E	H	O		-H ₂ C-CH ₂ -	H	2.04 (t, H-10) (CDCl ₃); 537 (M-Boc+H ⁺ , 100) / 7.84 min; 7.26 min; C ₃₇ H ₅₂ N ₂ O ₇ (636.8)
I-101	Z	H	O		-H ₂ C-CH ₂ -	H	kein Triplett zwischen 2.0-2.1 (CDCl ₃); 537 (M-Boc+H ⁺ , 100) / 7.78 min; 7.21 min; C ₃₇ H ₅₂ N ₂ O ₇ (636.8)

Tabelle 3 (Fortsetzung)

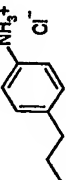
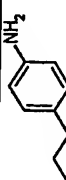

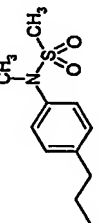

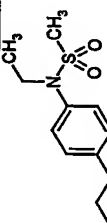
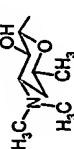
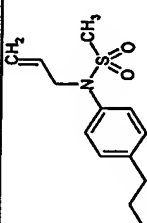
Bsp.- Nr.	Isomer[a]	R ¹	X	R ²	A-B	R ³	Physikalische Daten[b]
I-102	E/Z	H	O		-H ₂ C-CH ₂ -	H	537 (M-HCl+H ⁺ , 100) / 5.02 und 5.11 min; 4.11 und 4.22 min; C ₃₂ H ₄₅ N ₂ O ₅ Cl (573.2)
I-103	E/Z	H	O		-H ₂ C-CH ₂ -	H	537 (MH ⁺ , 100) / 5.02 und 5.11 min; 4.11 und 4.22 min; C ₃₂ H ₄₄ N ₂ O ₅ (536.7)
I-104	E/Z	H	O	H	-H ₂ C-CH ₂ -	H	418 (MH ⁺ , 100) / 4.89 und 5.01 min; 4.30 und 4.43 min; C ₂₄ H ₃₅ NO ₅ (417.5)
I-105	E/Z		O		-H ₂ C-CH ₂ -	H	786 (MH ⁺ , 100) / 5.79 min; 5.33 min; C ₄₂ H ₆₃ N ₃ O ₉ S (786.0)
I-106	E/Z		O		-H ₂ C-CH ₂ -	H	800 (MH ⁺ , 100) / 5.97 min; 5.52 min; C ₄₃ H ₆₅ N ₃ O ₉ S (800.1)
I-107	E/Z		O		-H ₂ C-CH ₂ -	H	812 (MH ⁺ , 100) / 6.00 min; 5.59 min; C ₄₄ H ₆₅ N ₃ O ₉ S (812.1)

Tabelle 3 (Fortsetzung)

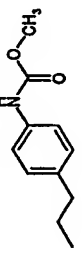
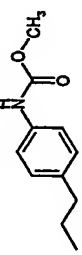
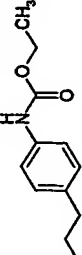
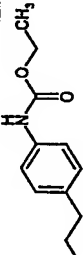
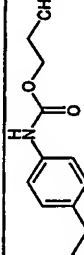
Bsp.- Nr.	Isomer[a]	R ¹	X	R ²	A-B	R ³	Physikalische Daten[b]
I-108	E	H	O		-H ₂ C-CH ₂ -	H	2.03 (t, H-10) (CDCl ₃); 595 (MH ⁺ , 100) / 6.79 min; 6.28 min; C ₃₄ H ₄₆ N ₂ O ₇ (594.7)
I-109	Z	H	O		-H ₂ C-CH ₂ -	H	kein Triplett zwischen 2.0-2.1 (CDCl ₃); 595 (MH ⁺ , 100) / 6.81 min; 6.30 min; C ₃₄ H ₄₆ N ₂ O ₇ (594.7)
I-110	E	H	O		-H ₂ C-CH ₂ -	H	2.03 (t, H-10) (CDCl ₃); 609 (MH ⁺ , 100) / 7.14 min; 6.64 min; C ₃₅ H ₄₈ N ₂ O ₇ (608.8)
I-111	Z	H	O		-H ₂ C-CH ₂ -	H	kein Triplett zwischen 2.0-2.1 (CDCl ₃); 609 (MH ⁺ , 100) / 7.13 min; 6.63 min; C ₃₅ H ₄₈ N ₂ O ₇ (608.8)
I-112	E	H	O		-H ₂ C-CH ₂ -	H	2.03 (t, H-10) (CDCl ₃); 623 (MH ⁺ , 100) / 7.51 min; 7.01 min; C ₃₆ H ₅₀ N ₂ O ₇ (622.8)

Tabelle 3 (Fortsetzung)

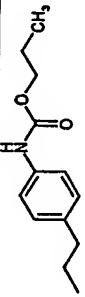
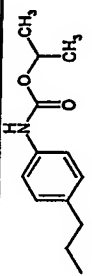
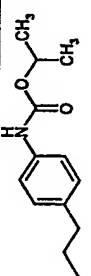
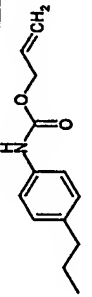
Bsp.- Nr.	Isomer[a]	R ¹	X	R ²	A-B	R ³	Physikalische Daten[b]
I-113	Z	H	O		-H ₂ C-CH ₂ -	H	kein Triplett zwischen 2.0-2.1 (CDCl ₃); 623 (MH ⁺ , 100) / 7.49 min; 6.98 min; C ₃₆ H ₅₀ N ₂ O ₇ (622.8)
I-114	E	H	O		-H ₂ C-CH ₂ -	H	2.03 (t, H-10) (CDCl ₃); 623 (MH ⁺ , 100) / 7.48 min; 6.98 min; C ₃₆ H ₅₀ N ₂ O ₇ (622.8)
I-115	Z	H	O		-H ₂ C-CH ₂ -	H	kein Triplett zwischen 2.0-2.1 (CDCl ₃); 623 (MH ⁺ , 100) / 7.45 min; 6.95 min; C ₃₆ H ₅₀ N ₂ O ₇ (622.8)
I-116	E	H	O		-H ₂ C-CH ₂ -	H	2.03 (t, H-10) (CDCl ₃); 621 (MH ⁺ , 100) / 7.30 min; 6.80 min; C ₃₆ H ₄₈ N ₂ O ₇ (620.8)

Tabelle 3 (Fortsetzung)

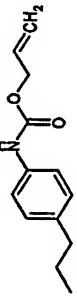
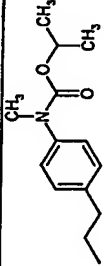
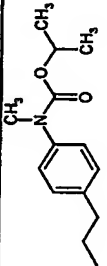
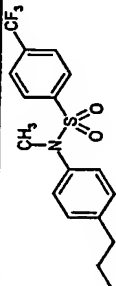
Bsp.- Nr.	Isomer[a]	R ¹	X	R ²	A-B	R ³	Physikalische Daten[b]
I-117	Z	H	O		-H ₂ C-CH ₂ -	H	kein Triplett zwischen 2.0-2.1 (CDCl ₃); 621 (MH ⁺ , 100) / 7.31 min; 6.80 min; C ₃₆ H ₄₈ N ₂ O ₇ (620.8)
I-118	E	H	O		-H ₂ C-CH ₂ -	H	2.03 (t, H-10) (CDCl ₃); 637 (MH ⁺ , 100) / 7.80 min; 7.29 min; C ₃₇ H ₅₂ N ₂ O ₇ (636.8)
I-119	Z	H	O		-H ₂ C-CH ₂ -	H	kein Triplett zwischen 2.0-2.1 (CDCl ₃); 637 (MH ⁺ , 100) / 7.75 min; 7.25 min; C ₃₇ H ₅₂ N ₂ O ₇ (636.8)
I-120	E	H	O		-H ₂ C-CH ₂ -	H	2.03 (t, H-10) (CDCl ₃); 759 (MH ⁺ , 100) / 8.20 min; 7.69 min; C ₄₀ H ₄₉ F ₃ N ₂ O ₇ S (758.9)

Tabelle 3 (Fortsetzung)

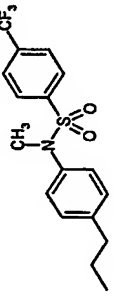
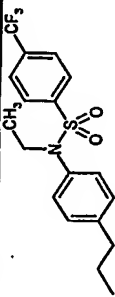
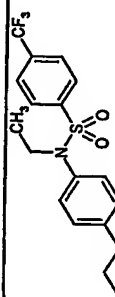
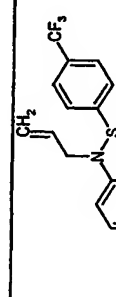
Bsp.- Nr.	Isomer[a]	R ¹	X	R ²	A-B	R ³	Physikalische Daten [b]
I-121	Z	H	O		-H ₂ C-CH ₂ -	H	kein Triplett zwischen 2.0-2.1 (CDCl ₃); 759 (MH ⁺ , 100) / 8.21 min; 7.70 min; C ₄₀ H ₄₉ F ₃ N ₂ O ₇ S (758.9)
I-122	E	H	O		-H ₂ C-CH ₂ -	H	2.03 (t, H-10) (CDCl ₃); 773 (MH ⁺ , 100) / 8.36 min; 7.89 min; C ₄₁ H ₅₁ F ₃ N ₂ O ₇ S (772.9)
I-123	Z	H	O		-H ₂ C-CH ₂ -	H	kein Triplett zwischen 2.0-2.1 (CDCl ₃); 773 (MH ⁺ , 100) / 8.39 min; 7.88 min; C ₄₁ H ₅₁ F ₃ N ₂ O ₇ S (772.9)
I-124	E	H	O		-H ₂ C-CH ₂ -	H	2.03 (t, H-10) (CDCl ₃); 785 (MH ⁺ , 100) / 8.39 min; 7.88 min; C ₄₂ H ₅₁ F ₃ N ₂ O ₇ S (784.9)

Tabelle 3 (Fortsetzung)

Bsp.- Nr.	Isomer[a]	R ¹	X	R ²	A-B	R ³	Physikalische Daten[b]
I-125	Z	H	O		-H ₂ C-CH ₂ -	H	kein Triplett zwischen 2.0-2.1 (CDCl ₃); 785 (MH ⁺ , 100) / 8.40 min; 7.89 min; C ₄₂ H ₅₁ F ₃ N ₂ O ₇ S (784.9)
I-126	E	H	O		-H ₂ C-CH ₂ -	H	629 (MH ⁺ , 100) / 6.99 und 7.06 min; 6.48 und 6.55 min; C ₃₄ H ₄₈ N ₂ O ₇ S (628.8)
I-127	Z	H	O		-H ₂ C-CH ₂ -	H	629 (MH ⁺ , 100) / 6.76 und 6.87 min; 6.25 und 6.36 min; C ₃₄ H ₄₈ N ₂ O ₇ S (628.8)
I-128	E	H	O		-H ₂ C-CH ₂ -	H	643 (MH ⁺ , 100) / 7.22 min; 6.71 und 6.75 min; C ₃₅ H ₅₀ N ₂ O ₇ S (642.9)
I-129	Z	H	O		-H ₂ C-CH ₂ -	H	643 (MH ⁺ , 100) / 6.98 und 7.07 min; 6.48 und 6.57 min; C ₃₅ H ₅₀ N ₂ O ₇ S (642.9)
I-130	E	H	O		-H ₂ C-CH ₂ -	H	637 (MH ⁺ , 100) / 8.05 und 8.10 min; 7.54 und 7.59 min; C ₃₇ H ₅₂ N ₂ O ₇ (636.8)

Tabelle 3 (Fortsetzung)

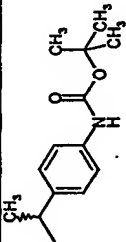
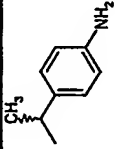
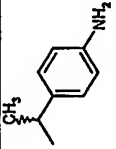
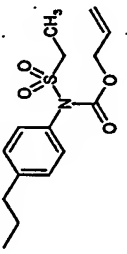
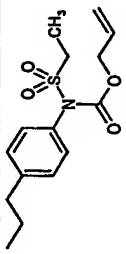
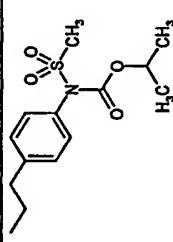
Bsp.- Nr.	Isomer[a]	R ¹	X	R ²	A-B	R ³	Physikalische Daten[b]
I-131	Z	H	O		-H ₂ C-CH ₂ -	H	637 (MH ⁺ , 100) / 7.79 und 7.86 min; 7.30 und 7.37 min; C ₃₇ H ₅₂ N ₂ O ₇ (636.8)
I-132	E	H	O		-H ₂ C-CH ₂ -	H	537 (MH ⁺ , 100) / 5.76 und 5.88 min; 4.63 und 4.74 min; C ₃₂ H ₄₄ N ₂ O ₅ (536.7)
I-133	Z	H	O		-H ₂ C-CH ₂ -	H	537 (MH ⁺ , 100) / 5.54 und 5.70 min; 4.41 und 4.56 min; C ₃₂ H ₄₄ N ₂ O ₅ (536.7)
I-134	Z	H	O		-HC=CH-	H	711 (MH ⁺ , 100) / 9.90 min; C ₃₅ H ₅₀ N ₂ O ₆ S (710.8)
I-135	E	H	O		-HC=CH-	H	711 (MH ⁺ , 100) / 9.74 min; C ₃₅ H ₅₀ N ₂ O ₆ S (710.8)
I-136	E	H	O		-HC=CH-	H	699 (MH ⁺ , 100) / 9.71 min; C ₃₇ H ₅₀ N ₂ O ₆ S (698.8)

Tabelle 3 (Fortsetzung)

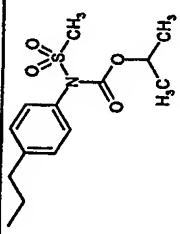
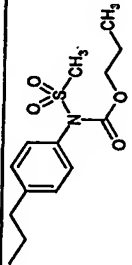
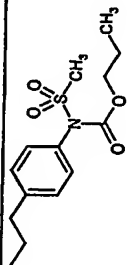
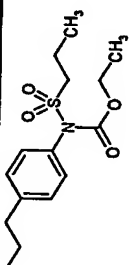
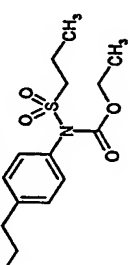
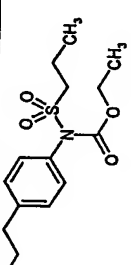
Bsp.- Nr.	Isomer[a]	R ¹	X	R ²	A-B	R ³	Physikalische Daten[b]
I-137	Z	H	O		-HC=CH-	H	699 (MH ⁺ , 100) / 9.82 min; C ₃₇ H ₅₀ N ₂ O ₉ S (698.8)
I-138	E	H	O		-HC=CH-	H	699 (MH ⁺ , 100) / 9.75 min; C ₃₇ H ₅₀ N ₂ O ₉ S (698.8)
I-139	Z	H	O		-HC=CH-	H	699 (MH ⁺ , 100) / 9.87 min; C ₃₇ H ₅₀ N ₂ O ₉ S (698.8)
I-140	E	H	O		-HC=CH-	H	713 (MH ⁺ , 100) / 10.01 min; C ₃₈ H ₅₂ N ₂ O ₉ S (712.9)
I-141	Z	H	O		-HC=CH-	H	713 (MH ⁺ , 100) / 10.11 min; C ₃₈ H ₅₂ N ₂ O ₉ S (712.9)
I-142	E	H	O		-HC=CH-	H	727 (MH ⁺ , 100) / 10.34 min; C ₃₉ H ₅₄ N ₂ O ₉ S (726.9)

Tabelle 3 (Fortsetzung)

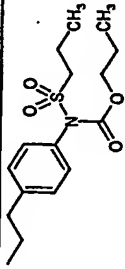
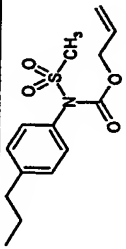
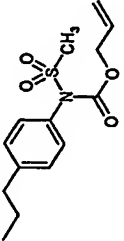
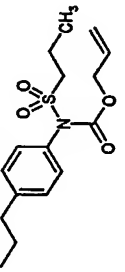
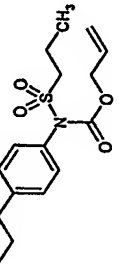
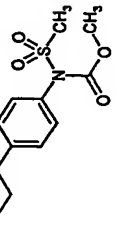
Bsp.- Nr.	Isomer[a]	R ¹	X	R ²	A-B	R ³	Physikalische Daten[b]
I-143	Z	H	O		-HC=CH-	H	727 (MH ⁺ , 100) / 10.42 min; C ₃₉ H ₅₄ N ₂ O ₉ S (726.9)
I-144	E	H	O		-HC=CH-	H	697 (MH ⁺ , 100) / 9.48 min; C ₃₇ H ₄₈ N ₂ O ₉ S (696.8)
I-145	Z	H	O		-HC=CH-	H	697 (MH ⁺ , 100) / 9.67 min; C ₃₇ H ₄₈ N ₂ O ₉ S (696.8)
I-146	Z	H	O		-HC=CH-	H	725 (MH ⁺ , 100) / 10.24 min; C ₃₉ H ₅₂ N ₂ O ₉ S (724.9)
I-147	E	H	O		-HC=CH-	H	725 (MH ⁺ , 100) / 10.15 min; C ₃₉ H ₅₂ N ₂ O ₉ S (724.9)
I-148	E	H	O		-HC=CH-	H	671 (MH ⁺ , 100) / 9.02 min; C ₃₅ H ₄₆ N ₂ O ₉ S (670.8)

Tabelle 3 (Fortsetzung)

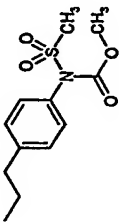
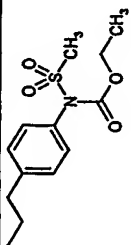
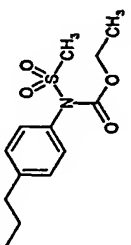
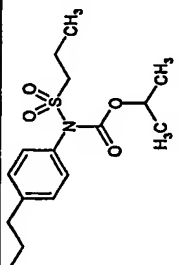
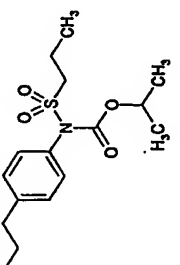
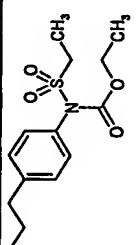
Bsp.- Nr.	Isomer[a]	R ¹	X	R ²	A-B	R ³	Physikalische Daten[b]
I-149	Z	H	O		-HC=CH-	H	671 (MH ⁺ , 100) / 9.17 min; C ₃₅ H ₄₆ N ₂ O ₉ S (670.8)
I-150	E	H	O		-HC=CH-	H	685 (MH ⁺ , 100) / 9.34 min; C ₃₆ H ₄₈ N ₂ O ₉ S (684.8)
I-151	Z	H	O		-HC=CH-	H	685 (MH ⁺ , 100) / 9.43 min; C ₃₆ H ₄₈ N ₂ O ₉ S (684.8)
I-152	E	H	O		-HC=CH-	H	727 (MH ⁺ , 100) / 10.36 min; C ₃₉ H ₅₄ N ₂ O ₉ S (726.9)
I-153	Z	H	O		-HC=CH-	H	727 (MH ⁺ , 100) / 10.44 min; C ₃₉ H ₅₄ N ₂ O ₉ S (726.9)
I-154	E	H	O		-HC=CH-	H	699 (MH ⁺ , 100) / 9.64 min; C ₃₇ H ₅₀ N ₂ O ₉ S (698.8)

Tabelle 3 (Fortsetzung)

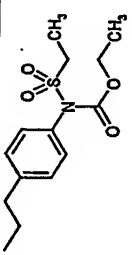
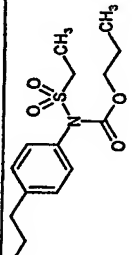
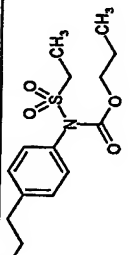
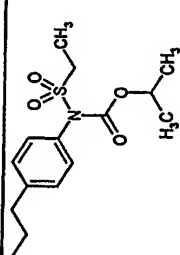
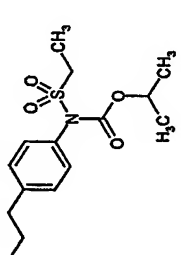
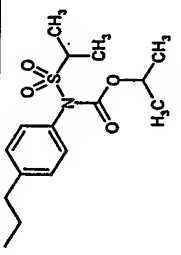
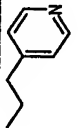
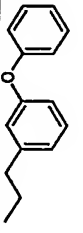
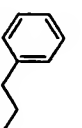
Bsp.- Nr.	Isomer[a]	R ¹	X	R ²	A-B	R ³	Physikalische Daten[b]
I-155	Z	H	O		-HC=CH-	H	699 (MH ⁺ , 100) / 9.75 min; <i>C</i> ₃₇ <i>H</i> ₅₀ <i>N</i> ₂ <i>O</i> ₉ <i>S</i> (698.8)
I-156	E	H	O		-HC=CH-	H	713 (MH ⁺ , 100) / 10.03 min; <i>C</i> ₃₈ <i>H</i> ₅₂ <i>N</i> ₂ <i>O</i> ₉ <i>S</i> (712.9)
I-157	Z	H	O		-HC=CH-	H	713 (MH ⁺ , 100) / 10.13 min; <i>C</i> ₃₈ <i>H</i> ₅₂ <i>N</i> ₂ <i>O</i> ₉ <i>S</i> (712.9)
I-158	E	H	O		-HC=CH-	H	713 (MH ⁺ , 100) / 9.98 min; <i>C</i> ₃₈ <i>H</i> ₅₂ <i>N</i> ₂ <i>O</i> ₉ <i>S</i> (712.9)
I-159	Z	H	O		-HC=CH-	H	713 (MH ⁺ , 100) / 10.09 min; <i>C</i> ₃₈ <i>H</i> ₅₂ <i>N</i> ₂ <i>O</i> ₉ <i>S</i> (712.9)

Tabelle 3 (Fortsetzung)

Bsp.- Nr.	Isomer ^[a]	R ¹	X	R ²	A-B	R ³	Physikalische Daten ^[b]
I-160	E	H	O		-HC=CH-	H	713 (MH ⁺ , 100) / 9.93 min; <i>C</i> ₃₈ <i>H</i> ₅₂ <i>N</i> ₂ <i>O</i> ₉ <i>S</i> (712.9)
I-161	Z	H	O		-HC=CH-	H	713 (MH ⁺ , 100) / 10.03 min; <i>C</i> ₃₈ <i>H</i> ₅₂ <i>N</i> ₂ <i>O</i> ₉ <i>S</i> (712.9)
I-162	E	H	O		-HC=CH-	H	727 (MH ⁺ , 100) / 10.31 min; <i>C</i> ₃₉ <i>H</i> ₅₄ <i>N</i> ₂ <i>O</i> ₉ <i>S</i> (726.9)
I-163	E	H	O		-HC=CH-	H	727 (MH ⁺ , 100) / 10.38 min; <i>C</i> ₃₉ <i>H</i> ₅₄ <i>N</i> ₂ <i>O</i> ₉ <i>S</i> (726.9)
I-164	E	H	O		-HC=CH-	H	727 (MH ⁺ , 100) / 10.27 min; <i>C</i> ₃₉ <i>H</i> ₅₄ <i>N</i> ₂ <i>O</i> ₉ <i>S</i> (726.9)

Tabelle 3 (Fortsetzung)

Bsp.- Nr.	Isomer[a]	R ¹	X	R ²	A-B	R ³	Physikalische Daten[b]
I-165	Z	H	O		-HC=CH-	H	727 (MH ⁺ , 100) / 10.33 min; C ₃₉ H ₅₄ N ₂ O ₉ S (726.9)
I-166	E/Z	H	NH		-HC=CH-	H	520 (MH ⁺) / 5.14 min; 5.23 min C ₃₁ H ₄₁ N ₃ O ₄ (519.6)
I-167	E/Z	H	NH		-HC=CH-	H	597 (MH ⁺) / 10.77 min; 11.12 min C ₃₇ H ₄₄ N ₂ O ₅ (596.7)
I-168	E/Z	H	NZ		-HC=CH-	H	653 (MH ⁺) / 10.26 min; 10.57 min C ₄₀ H ₄₈ N ₂ O ₆ (652.8)

Z = -CO-O-CH₂-Phenyl[a] Z-Isomer (*syn*); E-Isomer (*anti*).[b] 2D-NMR: ¹H / ¹³C Correlation (HMQC) (600 MHz / 150 MHz, δ , ppm); LC-MS (sauer) *m/z* (%) / R_t (min); HPLC (Kromasil C18, 3,5 μ m; pH 2,3) 0,1% H₃PO₄ - Acetonitril / R_t (min); ¹H-NMR (400 MHz, δ , ppm): charakteristisches Triplett von H-10 zwischen 2.0 und 2.1 ppm für das E-Isomer.

Ausgangsstoffe der Formel (II)**Beispiel (II-1)**

5 9-Ketospinosyn A-Aglykon:

Das 9-Ketospinosyn A-Aglykon (IIa) [Verbindung der allgemeinen Formel (II),
worin R¹ für Wasserstoff und A-B für die Gruppe -HC=CH- steht], kann wie in WO
02/079184 beschrieben mittels Pyridiniumdichromat-Oxidation aus der dem
10 Spinosyn A-Aglykon (vgl. WO 01/16303) hergestellt werden.

46.55 g (115.6 mmol) des Spinosyn A-Aglykons (II-1) wurden unter Inertgas in 1100
ml abs. Dichlormethan gelöst und mit 43.51 g (115.6 mmol) Pyridiniumdichromat
(PDC) versetzt. Nach 4 Stunden Rühren bei 25 C und Zugabe von 900 ml
15 Diethylether wurden die ausgefallenen Chromsalze abfiltriert und das Filtrat im
Vakuum eingengt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Kieselgel 60-Merck,
Korngröße: 0,04 bis 0,063 mm) zunächst mit dem Fließmittel Cyclohexan:
Essigsäureethylester (1:1), dann 100 % Essigsäureethylester. Man erhält 3.68 g 9,17-
Diketospinosyn-Aglykon und 23.40 g einer ca. 9:1-Mischung des Spinosyn A-
20 Aglykons und 17-Ketospinosyn-Aglykon (II-1) neben 11.74 g zurückgewonnenem
Spinosyn A-Aglykon. Durch Umkristallisation der Mischung in Cyclohexan/Essig-
säureethylester wird das 9-KetospinosynA-Aglykon (II-1) auf > 98 % angereichert.
Man erhält 20.78 g 9-KetospinosynA-Aglykon (II-1) als farblose Kristalle.

25 DC: R_f (SiO₂, Essigsäureethylester) = 0.44

¹H-NMR (CDCl₃, δ) = 6.77 (s, 13-H); 5.97 (d, 6-H); 5.88 (m, 5-H); 4.72 (m, 21-H);
3.69 (m, 17-H) u. a. – LC/ESI-MS: m/z (%) = 401 (25 %) [M]⁺, 289 (100).

30 ¹³C-NMR (600 MHz, CDCl₃, δ) = 9,3, 15,7 (2x CH₃); 21,5, 28,3, 30,0, 33,9, 34,8,
43,1, 43,8 (7x CH₂); 40,6, 41,1, 44,3, 47,7, 48,1, 49,2 (6x CH); 72,5 (CH-OH); 77,0

- 145 -

(CH); 128,1, 129,3 (-HC=CH-); 144,9, 146,1 (-HC=C-); 172,6 (-O-C=O); 202,6, 216,1 (2x C=O) ppm.

9,17-Diketospinosyn-A Aglykon: DC: R_f (SiO₂, Essigsäureethylester) = 0.64.

5

¹H-NMR: CDCl₃, δ = 6.92 (s, 13-H); 5.97 (d, 6-H); 5.87 (m, 5-H); 4.85 (m, 21-H); 4.25 (q, 16-H) u. a. – LC/ESI-MS: m/z (%) = 399 (MH⁺, 100).

Beispiel (II-2)

10

5,6-Dihydro-9-ketospinosyn A-Aglykon:

15

Das 5,6-Dihydro-9-ketospinosyn A-Aglykon (IIa) [Verbindung der allgemeinen Formel (II), worin R¹ für Wasserstoff und A-B für die Gruppe -H₂C-CH₂- steht], kann analog zu WO 02/079184 beschrieben mittels Pyridiniumdichromat-Oxidation aus der dem 5,6-Dihydro-spinosyn A-Aglykon (vgl. WO 01/16303) hergestellt werden.

20

25

202 mg (0,5 mmol) 5,6-Dihydro-spinosyn A-Aglykon werden unter Inertgas in 5 ml absolutem Dichlormethan gelöst und mit 188 mg (0,5 mmol) PDC versetzt. Nach 4 Stunden Rühren bei 25°C und Zugabe von 5 ml Diethylether werden die ausgefallenen Chromsalze abfiltriert und das Filtrat im Vakuum eingeeengt. Anschließend erfolgt eine Säulenchromatographie an Kieselgel (Kieselgel 60-Merck, Korngröße: 0,04 bis 0,063 mm) zunächst mit dem Fließmittel Cyclohexan: Essigsäureethylester (1:1), dann mit 100 % Essigsäureethylester. Man erhält 24 mg 5,6-Dihydro-9,17-diketospinosyn-Aglykon und 103 mg 5,6-Dihydro-17-ketospinosyn-Aglykon (II-1) neben 41 mg zurückgewonnenem 5,6-Dihydro-spinosyn A-Aglykon.

DC: R_f (SiO₂, Essigsäureethylester) = 0,44

30

- 146 -

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ) = 6.83 (s, 13-H); 4,68 (m, 21-H); 3,69 (m, 17-H) u. a. – LC/ESI-MS: m/z (%) = 403 (MH^+ , 23), 291 (100).

5,6-Dihydro-9,17-diketospinosyn-A-Aglykon:

5

DC: R_f (SiO_2 , Essigsäureethylester) = 0.64.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ) = 6.99 (s, 13-H); 4.82 (m, 21-H); 4.23 (q, 16-H) u. a. – LC/ESI-MS: m/z (%) = 423 ($\text{M}+\text{Na}^+$, 100).

10

Beispiel (III-3)

17- β -D-Forosaminy-9-ketospinosyn A 9-Pseudoaglykon:

15 Das 17- β -D-Forosaminy-9-ketospinosyn A 9-Pseudoaglykon (II-2) [Verbindung der Formel (II), worin R^1 für D-Forosaminy, R^3 für Wasserstoff, A-B für die Gruppe -HC=CH- steht] kann in zwei Reaktionsschritten aus dem 9-Ketospinosyn A-Aglykon (II-1) synthetisiert werden:

20 a) Synthese des Trichloracetimidats (vgl. auch Methode bei G. R. Duffin et al. (2000), J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1: 2237-2242 und WO 02/079184).

b) Glykosidierung von 9-Ketospinosyn A-Aglykon mit Trichloracetimidat Trichloracetimidats (vgl. auch Methode bei G. R. Duffin et al. (2000), J. Chem. Soc.,
25 Perkin Trans. 1: 2237-2242 und WO 02/079184).

Beispiel (II-4)

17- β -D-Desosaminy-9-ketospinosyn A 9-Pseudoaglykon:

30

Das 17- β -D-Desosaminyl-9-ketospinosyn A 9-Pseudoaglykon (II-2) [Verbindung der Formel (II), worin R¹ für D-Desosaminyl, R³ für Wasserstoff, A-B für die Gruppe -HC=CH- steht] kann in zwei Reaktionsschritten aus dem 9-Ketospinosyn A-Aglykon (II-1) synthetisiert werden:

5

a) Glycosidierung: Man versetzt 2,0 g Molsieb 4A bei Raumtemperatur unter Inertgas nacheinander mit 2,7 g (7,34 mMol) Bis(cyclopentadienyl)hafnium-dichlorid 1,5 g (7,31 mMol) Silberperchlorat, 1,17 g (2,92 mMol) 9-Ketospinosyn-Aglykon (II-1) und 41 ml absol. Methylenchlorid. Nach Abkühlen auf -20°C werden 0,34 g (1,46 mMol) 1-Fluor-2-O-methoxycarbonyl-D-desosamin (vgl. K. Suzuki et al., Tetrahedron Lett. 29 (29), 3571-3574, 1988), gelöst in 10,0 ml absol. Methylenchlorid, hinzugegeben. Nach zweistündigem Rühren bei 0-5 °C wird der Reaktionsansatz mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung versetzt, über Celite filtriert und im Vakuum eingeeengt. Das zurückbleibende Rohprodukt wird über eine Kieselgelsäule (Kieselgel 60-Merck, Korngröße: 0,04 bis 0,063 mm) mit dem Fließmittel Cyclohexan: Aceton (2:1) chromatographiert. Man erhält 927 mg (51,4 % der Theorie) des 2-O-Methoxycarbonyl-17- β -D-desosaminyl-9-ketospinosyn A 9-Pseudoaglykons welches anschließend O-deblockiert werden kann.

10

15

20

C₃₄H₄₉NO₉ (615,7); LC-MS *m/z* (%) = 616 (MH⁺, 100).

b) O-Deblockierungsreaktion: 203 mg (0,33 mMol) 2-O-Methoxycarbonyl-17- β -D-desosaminyl-9-ketospinosyn A 9-Pseudoaglykon werden mit einem Gemisch aus 15 ml Methanol, 1,5 ml Triethylamin und 1,5 ml Wasser versetzt und 48 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Einengen im Vakuum erhält man 180 mg (97,7 % der Theorie) 17- β -D-Desosaminyl-9-ketospinosyn A 9-Pseudoaglykon, das für weitere Reaktionen verwendet werden kann.

25

30

C₃₂H₄₇NO₇ (557,7); LC-MS *m/z* (%) = 558 (MH⁺, 100); R_t = 4,96 min.

Beispiel (II-5)

17- β -D-O-Acetyl-desosaminy-9-ketospinosyn A 9-Pseudoaglykon:

5

200,0 mg (0,36 mmol) 17- β -D-Desosaminy-9-ketospinosyn A 9-Pseudo-aglykon (II-2) wird 25 ml Dichlormethan verrührt und nacheinander mit 87,8 mg (102,09 mmol) Essigsäureanhydrid, 94,3 mg ((0,93 mmol) Triethylamin und 43,8 mg (0,36 mmol) 4-N,N-Dimethylamino-pyridin (DMAP) versetzt. Nach 18 Stunden Rühren bei
10 Raumtemperatur wird der gesamte Reaktionsansatz im Vakuum eingeeengt und über eine Kieselgelsäule (Kieselgel 60-Merck, Korngröße: 0,04 bis 0,063 mm) mit dem Fließmittel Dichlormethan: Methanol (15:1) chromatographiert. Man erhält 148,1 mg (68,8 % der Theorie) des 17- β -D-O-Acetyl-desosaminy-9-ketospinosyn A 9-Pseudoaglykons welches anschließend für Folgereaktionen verwendet werden kann.

15

$C_{34}H_{49}NO_8$ (599,7); LC-MS m/z (%) = 600 (MH^+ , 100); R_t = 5,13 min.

^{13}C -NMR (DMF- d_7): δ = 21,3 (CH_3); 71,9 ($-CH-O-$); 170,1 ($-O-C=O$) ppm.

Beispiel (III-1)

20

Darstellung von 4-(N'-Isopropoxyloxycarbonyl-N'-methylsulfonylamino-phenethoxy)-amin:

a) 2-(4-tert-Butyloxycarbonylamino-phenyl)-ethanol:

25

24,7 g (180 mmol) 2-(4-Aminophenyl)-ethanol werden in 200 ml Tetrahydrofuran verrührt und bei 0°C mit innerhalb von einer Stunde tropfenweise mit einer Lösung aus 49,1 g (225 mmol) Di-tert-butyldicarbonat in 50 ml Tetrahydrofuran versetzt. Bereits nach zwei Stunden ist ein Umsatz von 75 % (HPLC-Kontrolle) erfolgt. Zur Vervollständigung der Reaktion werden nach vier Stunden nochmals
30 0,1 Äquivalent Di-tert-butyldicarbonat hinzugegeben und ca. 18 Stunden bei

Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden weitere 0,1 Äquivalent Di-tert-butylidcarbonat zugegeben und bis zum vollständigen Umsatz bei Raumtemperatur gerührt (Gesamtreaktionszeit: 26,5 Stunden). Der Reaktionsansatz wird im Vakuum eingeeengt, der zurückbleibende farblose Feststoff (43,2 g) wird in 300 ml n-Hexan verrieben und ca. 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird der Feststoff abgetrennt, mit 300 ml n-Hexan nachgewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Man erhält 41,7 g (97,6 % der Theorie) 2-(4-tert-Butyloxycarbonylamino-phenyl)-ethanol, das für Folgereaktionen verwendet werden kann.

b) N-(4-Amino-phenethoxy)-phthalimid Hydrochlorid:

1,7 g (7,25 mmol) 2-(4-tert-Butyloxycarbonylamino-phenyl)-ethanol, 1,3 g (7,97 mmol) N-Hydroxy-phthalimid und 2,1 g (7,97 mmol) Triphenylphosphin werden in 45 ml Tetrahydrofuran verrührt und bei 0°C tropfenweise mit 1,5 g (8,7 mmol) Diethylazodicarboxylat (DEAD) versetzt. Anschließend rührt man die Reaktionsmischung weitere zehn Stunden bei 25°C. Danach wird das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen, der verbleibende Rückstand in Chloroform aufgenommen und die organische Phase viermal mit Natriumhydrogencarbonat Lösung und Wasser gewaschen. Die organische Phase wird abgetrennt und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels verbleibt rohes N-(4-tert-Butyloxycarbonylamino-phenethoxy)-phthalimid, das nicht weiter gereinigt wird. Zur Abspaltung der Schutzgruppe (Boc) wird das Rohprodukt in 7 ml Dioxan gelöst, portionsweise mit insgesamt sieben Äquivalenten 4N Salzsäure in Dioxan versetzt (HPLC-Kontrolle) und ca. 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird der ausgefallene Feststoff abgetrennt, mit Dioxan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Man erhält 2,3 g (100 % der Theorie) N-(4-Amino-phenethoxy)-phthalimid Hydrochlorid das für Folgereaktionen eingesetzt werden kann.

c) N-[4-(N'-Methylsulfonylamino-phenethoxy)]-phthalimid:

24,0 g (60,2 mmol) N-(4-Amino-phenethoxy)-phthalimid Hydrochlorid werden in 400 ml Dichlormethan vorgelegt und mit 14,6 ml Pyridin versetzt. Nach Zutropfen von 6,9 g (60,2 mmol) Methansulfonylchlorid bei 0°C wird der Reaktionsansatz ca. 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die Reaktionslösung einmal gegen 5% wässrige Salzsäure und zweimal gegen destilliertes Wasser geschüttelt. Die organische Phase wird abgetrennt, getrocknet und im Vakuum eingeeengt. Der verbleibende Rückstand wird in heißem Ethanol verrührt und nach Abkühlen wird die Lösung filtriert. Nach Einengen des Filtrats wird der zurückgebliebene Feststoff aus Chloroform:Cyclohexan umkristallisiert. Man erhält 8,6 g (39,6 % der Theorie) kristallines N-[4-(N'-Methylsulfonylamino-phenethoxy)]-phthalimid. Aus dem Filtrerrückstand können nochmals 2,7 g N-[4-(N'-Methylsulfonylamino-phen-ethoxy)]-phthalimid erhalten werden.

$C_{17}H_{16}N_2O_5S$ (360,3); LC-MS m/z (%) = 361 (MH^+ , 100); R_t = 6,59 min.

15

d) N-[4-(N'-Isopropoxyloxycarbonyl-N'-methylsulfonylamino-phenethoxy)]-phthalimid:

2,0 g (5,55 mmol) N-[4-(N'-Methylsulfonylamino-phenethoxy)]-phthalimid werden in 75 ml absol. Pyridin verrührt und bei 0°C unter Schutzgasatmosphäre (Argon) mit 2,7 g (22,2 mmol) Chlorameisensäureisopropylester versetzt. Nach einer Stunde Rühren bei Raumtemperatur wird der gesamte Reaktionsansatz im Vakuum eingeeengt. Der verbleibende Rückstand wird in Essigsäureethylester aufgenommen und einmal gegen 5 %ige wässrige Salzsäure geschüttelt. Danach wird die organische Phase zweimal gegen Wasser geschüttelt, abgetrennt, getrocknet und im Vakuum eingeeengt. Der verbleibende Rückstand wird über eine Kieselgelsäule (Kieselgel 60-Merck, Korngröße: 0,04 bis 0,063 mm) mit dem Fließmittel Cyclohexan: Aceton (2:1) chromatographiert. Man erhält 2,4 g (99,2 % der Theorie) N-[4-(N'-Isopropoxy-carbonyl-N'-methylsulfonylamino-phenethoxy)]-phthalimid.

30

$C_{21}H_{22}N_2O_7S$ (446,4); LC-MS m/z (%) = 447 (MH^+); R_t = 8,00 min.

e) 4-(N'-Isopropoxyloxycarbonyl-N'-methylsulfonylamino-phenethoxy)-amin:

2,3 g (5,55 mmol) N-[4-(N'-Isopropoxy-carbonyl-N'-methylsulfonylamino-pheneth-oxy)]-phthalimid werden in 20 ml Dichlormethan verrührt und bei
5 Raumtemperatur mit 1,0 ml Methanol und 0,52 g (10,44 mmol) Hydrazin-hydrat versetzt. Der Reaktionsgemisch wird 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird der gesamte Reaktionsansatz filtriert und das Filtrat einmal gegen 5N Ammoniak-Lösung geschüttelt. Die organische Phase wird abgetrennt, getrocknet und im Vakuum eingeeengt. Man erhält 1,1 g (64,8 % der Theorie) 4-
10 (N'-Isopropoxyloxycarbonyl-N'-methylsulfonylamino-phenethoxy)-amin.

$C_{13}H_{20}N_2O_5S$ (316,3); LC-MS m/z (%) = 317 (MH^+ , 25); R_t = 4,05 min.

Beispiel (III-2)

15

Darstellung von 4-(N'-Ethyl-N'-methylsulfonylamino-phenethoxy)-amin:

a) N-[4-(N'-Ethyl-N'-methylsulfonylamino-phenethoxy)]-phthalimid:

5,0 g (13,8 mmol) 4-(N'-Methylsulfonylamino-phenethoxy)-phthalimid werden
20 in 100 ml N,N-Dimethylformamid vorgelegt und mit 0,52 g (20,8 mmol) Natriumhydrid versetzt. Nach ca. 15 Minuten Rühren bei Raumtemperatur wird mit 3,2 g (20,8 mmol) Ethyliodid versetzt und 18 Stunden bei Raumtemperatur weitergerührt. Anschließend wird die Reaktionslösung vorsichtig mit 1 ml Wasser versetzt und 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird der
25 gesamte Reaktionsansatz im Vakuum eingeeengt und der verbleibende Rückstand über eine Kieselgelsäule (Kieselgel 60-Merck, Korngröße: 0,04 bis 0,063 mm) mit dem Fließmittel Cyclohexan: Aceton (3:1) chromatographiert. Man erhält 4,25 g (78,8 % der Theorie) N-[4-(N'-Allyl-N'-methylsulfonylamino-pheneth-oxy)]-phthalimid.

30

$C_{19}H_{20}N_2O_5S$ (388,4); LC-MS m/z (%) = 389 (MH^+ , 100); R_t = 5,54 min.

b) 4-(N'-Ethyl-N'-methylsulfonylamino-phenethoxy)-amin:

5 4,0 g (10,3 mmol) N-[4-(N'-Ethyl-N'-methylsulfonylamino-phenethoxy)]-
phthalimid werden in 40 ml Dichlormethan verrührt und bei Raumtemperatur mit
2,0 ml Methanol und 1,0 g (20,6 mmol) Hydrazin-hydrat versetzt. Das Reaktions-
gemisch wird 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschliessend wird der
gesamte Reaktionsansatz filtriert und das Filtrat einmal gegen 5N Ammoniak-
Lösung geschüttelt. Die organische Phase wird abgetrennt, getrocknet und im
10 Vakuum eingeeengt. Man erhält 2,4 g (92,4 % der Theorie) 4-(N'-Ethyl-N'-
methylsulfonylamino-phenethoxy)-amin.

$C_{11}H_{18}N_2O_3S$ (258,3); LC-MS m/z (%) = 259 (MH^+ , 25); R_t = 2,25 min.

15 Analog den vorhergehenden Beispielen III-1 und III-2 können die in der
nachstehenden Tabelle 4 aufgeführten Aminoxyverbindungen der allgemeinen
Formel (III) hergestellt werden.

Tabelle 4 R^2 -X-NH₂ (III)

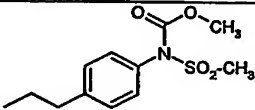
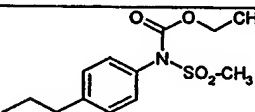
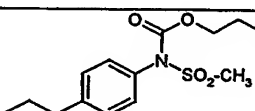
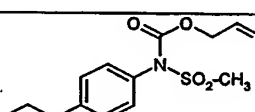
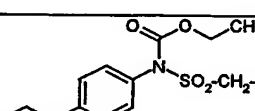
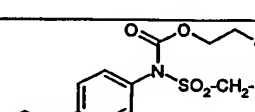
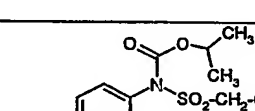
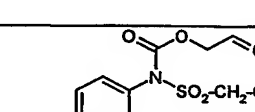
Bsp.-Nr.	X	R ²	Physikalische Daten
III-3	O		289 (MH ⁺ , 100); 2,55 min <i>C</i> ₁₁ <i>H</i> ₁₆ <i>N</i> ₂ <i>O</i> ₅ <i>S</i> (288,3)
III-4	O		303 (MH ⁺ , 100); 3,42 min <i>C</i> ₁₂ <i>H</i> ₁₈ <i>N</i> ₂ <i>O</i> ₅ <i>S</i> (302,3)
III-5	O		317 (MH ⁺ , 100); 4,16 min <i>C</i> ₁₃ <i>H</i> ₂₀ <i>N</i> ₂ <i>O</i> ₅ <i>S</i> (316,3)
III-6	O		315 (MH ⁺ , 100); 3,87 min <i>C</i> ₁₃ <i>H</i> ₁₈ <i>N</i> ₂ <i>O</i> ₅ <i>S</i> (314,3)
III-7	O		317 (MH ⁺ , 100); 3,83 min <i>C</i> ₁₃ <i>H</i> ₂₀ <i>N</i> ₂ <i>O</i> ₅ <i>S</i> (316,4)
III-8	O		331 (MH ⁺ , 100); 4,54 min <i>C</i> ₁₄ <i>H</i> ₂₂ <i>N</i> ₂ <i>O</i> ₅ <i>S</i> (330,4)
III-9	O		331 (MH ⁺ , 100); 4,43 min <i>C</i> ₁₄ <i>H</i> ₂₂ <i>N</i> ₂ <i>O</i> ₅ <i>S</i> (330,4)
III-10	O		329 (MH ⁺ , 100); 4,26 min <i>C</i> ₁₄ <i>H</i> ₂₀ <i>N</i> ₂ <i>O</i> ₅ <i>S</i> (328,4)

Tabelle 4 (Fortsetzung)

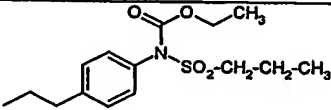
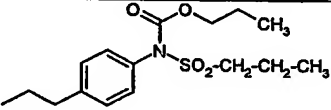
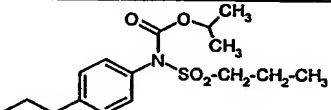
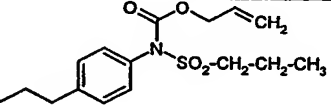
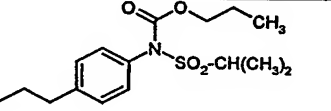
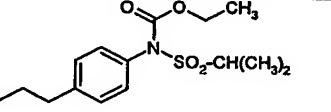
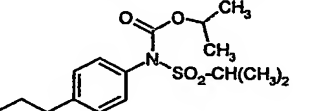
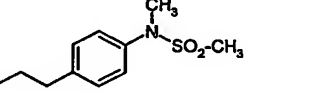
Bsp.-Nr.	X	R ²	Physikalische Daten
III-11	O		331 (MH ⁺ , 100); 4,53 min <i>C</i> ₁₄ <i>H</i> ₂₂ <i>N</i> ₂ <i>O</i> ₅ <i>S</i> (330,4)
III-12	O		345 (MH ⁺ , 100); 5,20 min <i>C</i> ₁₅ <i>H</i> ₂₄ <i>N</i> ₂ <i>O</i> ₅ <i>S</i> (344,4)
III-13	O		345 (MH ⁺ , 100); 5,13 min <i>C</i> ₁₅ <i>H</i> ₂₄ <i>N</i> ₂ <i>O</i> ₅ <i>S</i> (344,4)
III-14	O		343 (MH ⁺ , 100); 4,93 min <i>C</i> ₁₅ <i>H</i> ₂₂ <i>N</i> ₂ <i>O</i> ₅ <i>S</i> (342,4)
III-15	O		345 (MH ⁺ , 100); 4,97 min <i>C</i> ₁₅ <i>H</i> ₂₄ <i>N</i> ₂ <i>O</i> ₅ <i>S</i> (344,4)
III-16	O		331 (MH ⁺ , 100); 4,31 min <i>C</i> ₁₄ <i>H</i> ₂₂ <i>N</i> ₂ <i>O</i> ₅ <i>S</i> (330,4)
III-17	O		345 (MH ⁺ , 100); 4,86 min <i>C</i> ₁₅ <i>H</i> ₂₄ <i>N</i> ₂ <i>O</i> ₅ <i>S</i> (344,4)
III-18	O		245 (MH ⁺ , 100); 1,69 min <i>C</i> ₁₀ <i>H</i> ₁₆ <i>N</i> ₂ <i>O</i> ₃ <i>S</i> (244,3)

Tabelle 4 (Fortsetzung)

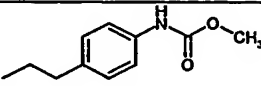
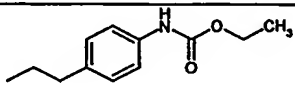
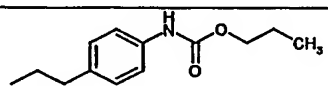
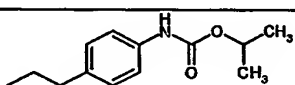
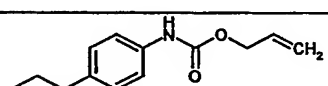
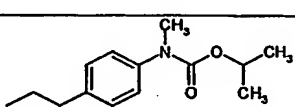
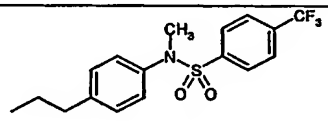
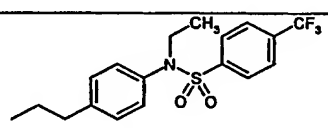
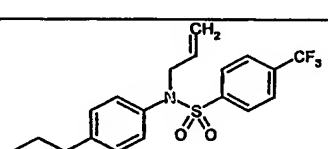
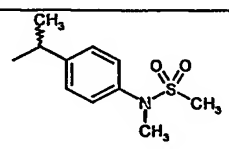
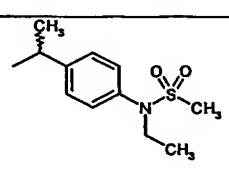
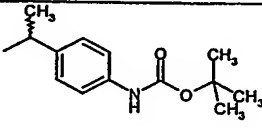
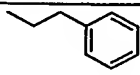
Bsp.-Nr.	X	R ²	Physikalische Daten
III-19	O		1.51 (MH ⁺ , 100) / 211 min <i>C</i> ₁₀ <i>H</i> ₁₄ <i>N</i> ₂ <i>O</i> ₃ (210.2)
III-20	O		225 (MH ⁺ , 100) / 2.19 min <i>C</i> ₁₁ <i>H</i> ₁₆ <i>N</i> ₂ <i>O</i> ₃ (224.3)
III-21	O		239 (MH ⁺ , 100) / 2.84 min <i>C</i> ₁₂ <i>H</i> ₁₈ <i>N</i> ₂ <i>O</i> ₃ (238.3)
III-22	O		239 (MH ⁺ , 75) / 2.74 min <i>C</i> ₁₂ <i>H</i> ₁₈ <i>N</i> ₂ <i>O</i> ₃ (238.3)
III-23	O		237 (MH ⁺ , 100) / 2.55 min <i>C</i> ₁₂ <i>H</i> ₁₆ <i>N</i> ₂ <i>O</i> ₃ (236.3)
III-24	O		253 (MH ⁺ , 85) / 3.10 min <i>C</i> ₁₃ <i>H</i> ₂₀ <i>N</i> ₂ <i>O</i> ₃ (252.3)
III-25	O		375 (MH ⁺ , 100) / 4.46 min <i>C</i> ₁₆ <i>H</i> ₁₇ <i>F</i> ₃ <i>N</i> ₂ <i>O</i> ₃ <i>S</i> (374.4)
III-26	O		389 (MH ⁺ , 100) / 4.77 min <i>C</i> ₁₇ <i>H</i> ₁₉ <i>F</i> ₃ <i>N</i> ₂ <i>O</i> ₃ <i>S</i> (388.4)
III-27	O		401 (MH ⁺ , 100) / 4.95 min <i>C</i> ₁₈ <i>H</i> ₁₉ <i>F</i> ₃ <i>N</i> ₂ <i>O</i> ₃ <i>S</i> (400.4)
III-28	O		245 (MH ⁺ , 100) / 1.93 min <i>C</i> ₁₀ <i>H</i> ₁₆ <i>N</i> ₂ <i>O</i> ₃ <i>S</i> (244.3)
III-29	O		259 (MH ⁺ , 100) / 2.42 min <i>C</i> ₁₁ <i>H</i> ₁₈ <i>N</i> ₂ <i>O</i> ₃ <i>S</i> (258.3)

Tabelle 4 (Fortsetzung)

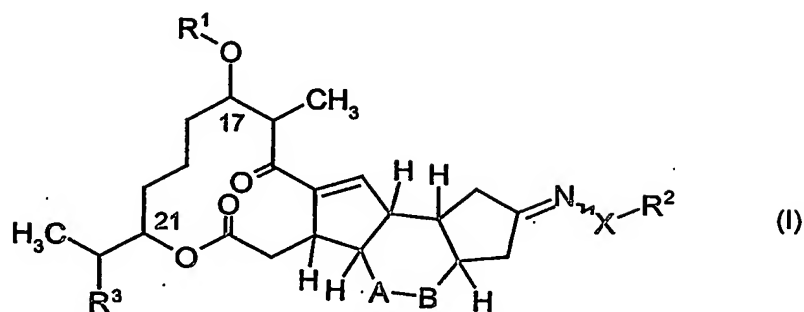
Bsp.-Nr.	X	R ²	Physikalische Daten
III-30	O		253 (MH ⁺ , 8) / 3.48 min <i>C</i> ₁₃ <i>H</i> ₂₀ <i>N</i> ₂ <i>O</i> ₃ (252.3)
III-31	N-Z		271 (MH ⁺ , 8) / 7.22 min <i>C</i> ₁₆ <i>H</i> ₁₈ <i>N</i> ₂ <i>O</i> ₂ (270.3)

Z = -CO-O-CH₂-Phenyl

LC-MS (sauer) *m/z* (%) / R_t (min)

Patentansprüche:

1. Verbindungen der allgemeinen Formel (I)



und deren Salze,

in welcher

10 X für O, NH oder NR^4 steht,

R^1 für Wasserstoff oder für einen Amino-Zucker steht,

15 R^2 für Wasserstoff oder für gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Cycloalkyl, Arylalkyl, Hetarylalkyl, Aryl oder Hetaryl steht, oder, wenn X für NH oder NR^4 steht, für $\text{CO-R}'$ oder $\text{CS-R}'$ steht,

worin

20 R' für Amino, für gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkylamino, Dialkylamino, Aryl, Arylamino, Hetarylamino, Arylalkyl, Hetaryl oder Hetarylalkyl steht,

25 R^3 für Wasserstoff oder Hydroxy steht,

- 158 -

5 R^4 für gegebenenfalls substituiertes Alkyl steht oder mit R^2 einen 3-, 4-, 5-, 6-, 7- oder 8-gliedrigen Ring bildet, der durch ein oder mehrere Heteroatom(e) wie O, S, SO, SO₂, NH oder NR⁵ unterbrochen sein kann und gegebenenfalls substituiert ist,

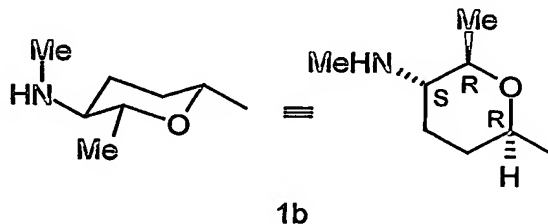
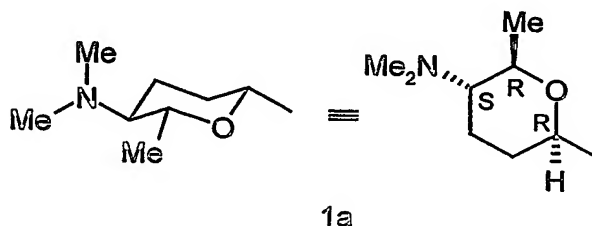
R^5 für gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Cycloalkyl, Arylalkyl, Hetarylalkyl, Aryl oder Hetaryl steht, und

10 A-B für eine der folgenden Gruppen steht: -HC=CH-, -HC=C(CH₃)-, -H₂C-CH₂- oder -H₂C-CH(CH₃)-.

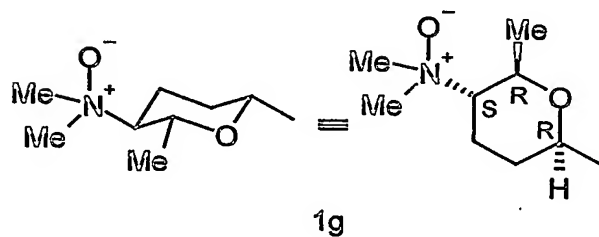
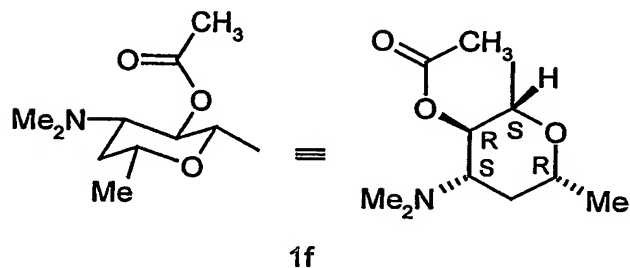
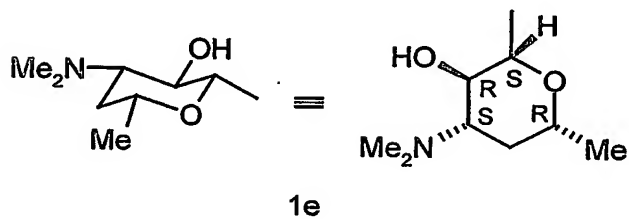
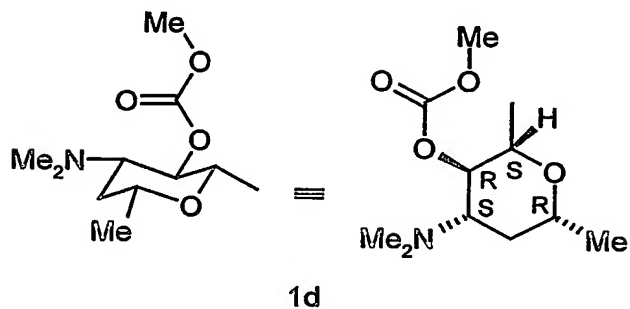
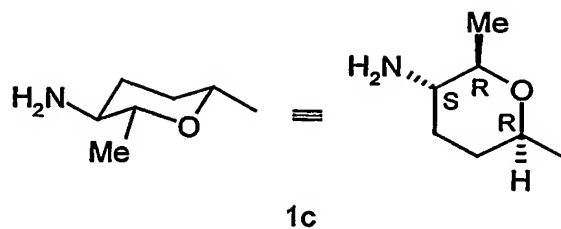
2. Verbindungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass

15 X für O, NH oder NMe steht,

R^1 für Wasserstoff oder für einen Amino-Zucker der Formel 1a bis 1g steht



- 159 -



5

R² für gegebenenfalls substituiertes Aryl-C₁-C₃-alkyl, insbesondere für Benzyl, 1-Phenyl-ethyl, 2-Phenyl-ethyl, 3-Phenyl-propyl, 2-Phenyl-propyl, 2-Phenyl-isopropyl, 1-Methyl-2-phenyl-ethyl, Hetaryl-C₁-C₃-alkyl, Hetarylmethyl, 1-Hetaryl-ethyl, 2-Hetaryl-ethyl, 3-Hetaryl-

10

propyl, 2-Hetaryl-propyl, 2-Hetaryl-isopropyl, 1-Methyl-2-hetaryl-ethyl steht, wobei die Substituenten ausgewählt sein können aus der Reihe Wasserstoff, geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit bis zu 4 Kohlenstoffatomen, insbesondere Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, sec-Butyl, tert-Butyl, Halogenalkyl mit bis zu 2 Kohlenstoffatomen, insbesondere Trifluormethyl, Difluorchlormethyl, Pentafluorethyl, Alkenyl mit bis zu 3 Kohlenstoffatomen, cyclisches Alkyl mit bis zu 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Hydroxy, Halogen, insbesondere Brom, Chlor, Fluor oder Iod, Alkoxy, insbesondere Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isopropoxy, Butoxy, Isobutoxy, sec-Butoxy, tert-Butoxy, Cycloalkoxy, insbesondere Cyclopropyloxy, Alkenyloxy, insbesondere Allyloxy, Dioxoalkylen, insbesondere Dioxomethylen, Halogenalkoxy, insbesondere Trifluormethoxy, Alkylthio, insbesondere Methylthio, Halogenalkylthio, insbesondere Trifluormethylthio, Alkylsulfonyl, insbesondere Methylsulfonyl, Halogenalkylsulfonyl, insbesondere Trifluormethylsulfonyl, Hetarylsulfonyl, insbesondere N-Morpholinosulfonyl oder N-Pyrazolylsulfonyl, Nitro, Amino, eine geeignete cyclische Aminogruppe, insbesondere N-Pyrrolidino, N-Piperidino, N-Morpholino, N-(2,6-Dimethyl-morpholino), N-Methyl-piperazino, N-Thiomorpholino oder N-Dioxothiomorpholino, Alkyl-amino, insbesondere Methylamino, Ethylamino, Propylamino, Isopropylamino, Butylamino, sec-Butylamino, Isobutylamino, tert-Butyl-amino, Alkylenamino, insbesondere Propylenamino, Dialkylamino, insbesondere Dimethylamino, Diethylamino, Carboxyl, Carbamoyl, Cyano, Alkoxy-carbonyl, insbesondere Methoxy-carbonyl, Ethoxy-carbonyl, Propyloxy-carbonyl, Isopropyloxy-carbonyl, Butyloxy-carbonyl, sec-Butyloxy-carbonyl, Isobutyloxy-carbonyl, tert-Butyloxy-carbonyl, Alkylenoxy-carbonyl, insbesondere Propylenoxy-carbonyl, N-Alkoxy-carbonyl-amino, insbesondere N-Methoxy-carbonylamino, N-Ethoxy-carbonylamino, N-Propyloxy-carbonylamino, N-Isopropyloxy-

carbonyl-amino, N-Butyloxycarbonyl-amino, N-sec-Butyloxycarbonylamino, N-Isobutyloxycarbonylamino, N-tert-Butyloxycarbonylamino, Cyanoalkylencarbonylamino, insbesondere Cyanomethylen-carbonylamino, Cyanoethylen-carbonylamino, N-Alkylenoxycarbonylamino, insbesondere N-Propylenoxycarbonylamino, N-Alkylsulfonylamino, insbesondere N-Methylsulfonylamino, N-Ethylsulfonylamino, N-Propylsulfonylamino, N-Isopropylsulfonylamino, N-Butylsulfonylamino, N-sec-Butylsulfonylamino, N-Isobutylsulfonylamino, N-tert-Butylsulfonylamino, N-Alkylensulfonylamino, insbesondere N-Propylensulfonylamino, gegebenenfalls substituiertes Arylsulfonylamino, insbesondere 4-Trifluormethyl-phenylsulfonylamino, N-Alkoxycarbonyl-N-alkyl-amino, insbesondere N-Methoxycarbonyl-N-methyl-amino, N-Methoxy-carbonyl-N-ethyl-amino, N-Ethoxycarbonyl-N-methyl-amino, N-Ethoxycarbonyl-N-ethyl-amino, N-Propyloxycarbonyl-N-methyl-amino, N-Propyloxycarbonyl-N-ethyl-amino, N-Isopropyloxycarbonyl-N-methyl-amino, N-Isopropyloxycarbonyl-N-ethyl-amino, N-Butyloxycarbonyl-N-methyl-amino, N-Butyloxy-carbonyl-N-ethyl-amino, N-sec-Butyloxycarbonyl-N-methyl-amino, N-sec-Butyloxycarbonyl-N-ethyl-amino, N-Isobutyloxy-carbonyl-N-methyl-amino, N-Isobutyloxycarbonyl-N-ethyl-amino, N-tert-Butyloxycarbonyl-N-methyl-amino, N-tert-Butyloxy-carbonyl-N-methyl-amino, N-Alkylenoxycarbonyl-N-alkyl-amino, insbesondere N-Propylenoxycarbonyl-N-methylamino, N-Propylenoxycarbonyl-N-methyl-amino, N-Alkylcarbonyl-N-alkylamino, insbesondere N-Methylcarbonyl-N-methyl-amino, N-Methyl-carbonyl-N-ethyl-amino, N-Ethyl-carbonyl-N-methyl-amino, N-Ethylcarbonyl-N-ethyl-amino, N-Cycloalkylcarbonylamino, insbesondere N-Cyclopropyl-carbonylamino, N-1-Methylcycloprop-1-yl-carbonyl-N-amino, N-Cyclobutyl-amino, N-Alkoxy-carbonyl-N-alkylsulfonylamino, insbesondere N-Methoxy-carbonyl-N-methylsulfonylamino, N-Methoxycarbonyl-N-ethyl-sulfonylamino, N-Ethoxy-carbonyl-N-

5 methylsulfonyl-amino, N-Ethoxy-carbonyl-N-ethyl-sulfonylamino, N-Propyloxycarbonyl-N-methyl-sulfonyl-amino, N-Propyloxy-carbonyl-N-ethylsulfonyl-amino, N-Isopropyloxycarbonyl-N-methylsulfonyl-amino, N-Isopropyloxycarbonyl-N-ethylsulfonylamino, N-Butyloxy-
10 carbonyl-N-methylsulfonyl-amino, N-Butyloxycarbonyl-N-ethylsulfonylamino, N-sec-Butyloxycarbonyl-N-methylsulfonyl-amino, N-sec-Butyloxycarbonyl-N-ethyl-sulfonyl-amino, N-Isobutyloxycarbonyl-N-methyl-sulfonyl-amino, N-Isobutyloxycarbonyl-N-ethyl-
15 sulfonylamino, N-tert-Butyloxy-carbonyl-N-methyl-sulfonylamino, N-tert-Butyloxycarbonyl-N-methylsulfonyl-amino, N-Alkylen-oxycarbonyl-N-alkylsulfonyl-amino, insbesondere N-Propylenoxycarbonyl-N-methylsulfonyl-amino, N-Propylenoxycarbonyl-N-methylsulfonyl-
20 amino, N-Alkylcarbonyl-N-alkylsulfonyl-amino, insbesondere N-Methylcarbonyl-N-methylsulfonyl-amino, N-Methylcarbonyl-N-ethylsulfonyl-amino, N-Ethyl-carbonyl-N-methylsulfonyl-amino, N-Ethylcarbonyl-N-ethyl-sulfonylamino, N-Cycloalkylcarbonyl-N-alkyl-
25 sulfonyl-amino, insbesondere N-Cyclopropyl-carbonyl-N-methylsulfonyl-amino, N-1-Methylcycloprop-1-yl-carbonyl-N-methylsulfonylamino, N-Cyclobutyl-N-methylsulfonylamino, Alkylamino-carbonylamino, insbesondere N-Methylaminocarbonylamino, N-Ethylamino-carbonylamino, N,N-Dialkylaminocarbonylamino, insbe-
sondere N,N-dimethylaminocarbonylamino, N-Alkylaminosulfonyl-amino, insbesondere N-Methylaminosulfonylamino, N,N-Dialkylaminosulfonylamino, insbesondere N,N-Dimethylaminosulfonyl-
amino, und

wenn X für NH oder NMe steht,

30 R^2 weiterhin für CO-R' oder CS-R' steht,

worin

- 163 -

5

R⁶ für Amino, für gegebenenfalls substituiertes C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkylamino, Di-C₁-C₄-alkylamino, Aryl, Arylamino, Hetarylamino, Aryl-C₁-C₃-alkyl, Hetaryl oder Hetaryl-C₁-C₃-alkyl steht,

10

R⁴ für gegebenenfalls substituiertes C₁-C₄-Alkyl steht oder mit R² einen 6-gliedrigen Ring bildet, der durch O, S oder NR⁵ unterbrochen sein kann und gegebenenfalls substituiert ist, und

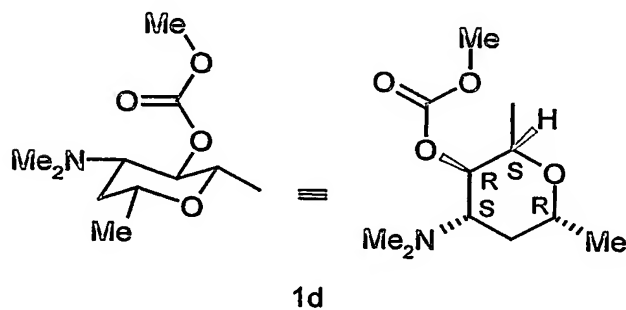
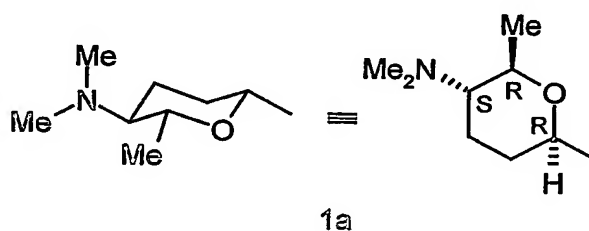
R⁵ für gegebenenfalls substituiertes C₁-C₄-Alkyl steht.

3. Verbindungen gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass

15

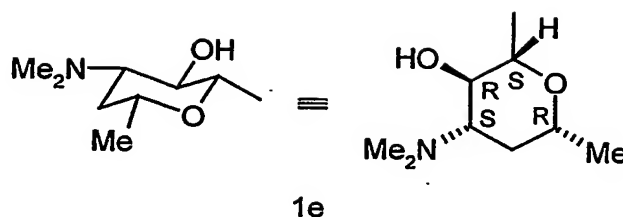
X für O oder NH steht,

R¹ für Wasserstoff oder für einen Amino-Zucker der Formel 1a, 1d oder 1e steht



20

- 164 -



R^2 für Aryl- C_1 - C_3 -alkyl, insbesondere für Benzyl, 1-Phenyl-ethyl, Hetaryl- C_1 - C_3 -alkyl, Hetarylmethyl, insbesondere Pyridylmethyl, 5 Pyrimidylmethyl, Pyridazinylmethyl, Pyrazylmethyl, Furylmethyl, Thiazolylmethyl, Pyrazolylmethyl, Oxazolylmethyl, Isoxazolylmethyl, Thiazolylmethyl, Imidazolylmethyl, Triazolylmethyl, Tetrazolylmethyl, Dihydro-dioxazinylmethyl, 1-Hetaryl-ethyl, insbesondere 1-Pyridylethyl, 1-Pyrimidylethyl, 1-Pyridazinylethyl, 1-Pyrazylethyl, 1-Furylethyl, 1-Thiazolylethyl, 1-Pyrazolylethyl, 1-Oxazolylethyl, 1-Isoxazolylethyl, 1-Thiazolylethyl, 1-Imidazolylethyl, 1-Triazolylethyl, 1-Tetrazolylethyl, 1-Dihydro-dioxazinylethyl steht, die jeweils gegebenenfalls durch Reste aus der Reihe Wasserstoff, geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit bis zu 4 Kohlenstoffatomen, insbesondere 15 Methyl, Ethyl, Propyl, tert-Butyl, Halogenalkyl, insbesondere Trifluormethyl, Hydroxy, Halogen, insbesondere Brom, Chlor, Fluor oder Iod, Alkoxy, insbesondere Methoxy, Ethoxy, tert-Butoxy, Halogenalkoxy, insbesondere Trifluormethoxy, Alkylthio, insbesondere Methylthio, Halogenalkylthio, insbesondere Trifluormethylthio, 20 Alkylsulfonyl, insbesondere Methylsulfonyl, Halogenalkylsulfonyl, insbesondere Trifluormethylsulfonyl, Nitro, Amino, Alkylamino, insbesondere Methylamino, Ethylamino, N-Alkoxycarbonylamino, insbesondere N-Methoxycarbonylamino, N-Ethoxycarbonylamino, N-Propyloxycarbonylamino, N-Isopropyloxycarbonyl-amino, N-Butyloxycarbonylamino, N-sec-Butyloxycarbonylamino, N-Isobutyloxy-carbonylamino, N-tert-Butyloxycarbonylamino, N-Alkylenoxycarbonyl-amino, insbesondere N-Propylenoxycarbonylamino, N-Alkyl-

5 sulfonylamino, insbesondere N-Methylsulfonylamino, N-Ethylsulfonylamino, N-Propylsulfonylamino, N-Isopropylsulfonylamino, N-Butylsulfonylamino, N-sec-Butylsulfonylamino, N-Isobutylsulfonylamino, N-tert-Butylsulfonylamino, N- N-Alkoxycarbonyl-N-alkylamino, insbesondere N-Methoxycarbonyl-N-methyl-amino, N-Methoxy-carbonyl-N-ethyl-amino, N-Ethoxycarbonyl-N-methyl-amino, N-Ethoxycarbonyl-N-ethyl-amino, N-Propyloxycarbonyl-N-methyl-amino, N-Propyloxycarbonyl-N-ethyl-amino, N-Isopropyloxycarbonyl-N-methyl-amino, N-Isopropyl-oxycarbonyl-N-ethyl-amino, N-Butyloxy-carbonyl-N-methyl-amino, N-Butyloxy-carbonyl-N-ethyl-amino, N-sec-Butyloxycarbonyl-N-methyl-amino, N-sec-Butyloxy-carbonyl-N-ethyl-amino, N-Isobutyloxy-carbonyl-N-methyl-amino, N-Isobutyloxycarbonyl-N-ethyl-amino, N-tert-Butyloxycarbonyl-N-methyl-amino, N-tert-Butyloxycarbonyl-N-methyl-amino, N-Alkylenoxycarbonyl-N-alkyl-amino, insbesondere N-Propylenoxycarbonyl-N-methylamino, N-Propylenoxycarbonyl-N-methyl-amino, N-Alkylcarbonyl-N-alkylamino, insbesondere N-Methylcarbonyl-N-methyl-amino, N-Methylcarbonyl-N-ethyl-amino, N-Ethylcarbonyl-N-methyl-amino, N-Ethylcarbonyl-N-ethyl-amino, N-Cycloalkylcarbonylamino, insbesondere N-Cyclopropylcarbonylamino, N-1-Methylcycloprop-1-yl-carbonyl-N-amino, N-Cyclobutylamino, N-Alkoxy-carbonyl-N-alkylsulfonylamino, insbesondere N-Methoxy-carbonyl-N-methylsulfonylamino, N-Methoxycarbonyl-N-ethylsulfonylamino, N-Ethoxy-carbonyl-N-methylsulfonylamino, N-Ethoxy-carbonyl-N-ethylsulfonylamino, N-Propyloxycarbonyl-N-methyl-sulfonylamino, N-Propyloxycarbonyl-N-ethylsulfonylamino, N-Isopropyloxycarbonyl-N-methylsulfonylamino, N-Isopropyloxy-carbonyl-N-ethylsulfonylamino, N-Butyloxycarbonyl-N-methylsulfonylamino, N-Butyloxycarbonyl-N-ethyl-sulfonylamino, N-sec-Butyloxy-carbonyl-N-methylsulfonylamino, N-sec-Butyloxycarbonyl-N-ethylsulfonylamino, N-Isobutyloxycarbonyl-N-methyl-sulfonyl-

10

15

20

25

30

amino, N-Isobutyloxy-carbonyl-N-ethylsulfonyl-amino, N-tert-Butyloxy-carbonyl-N-methylsulfonyl-amino, N-tert-Butyloxycarbonyl-N-methylsulfonyl-amino, N-Alkylen-oxycarbonyl-N-alkylsulfonyl-amino, insbesondere N-Propylenoxy-carbonyl-N-methylsulfonyl-amino, N-Propylenoxycarbonyl-N-methylsulfonyl-amino, N-Alkylcarbonyl-N-alkylsulfonyl-amino, insbesondere N-Methylcarbonyl-N-methylsulfonyl-amino, N-Methylcarbonyl-N-ethylsulfonyl-amino, N-Ethyl-carbonyl-N-methylsulfonyl-amino, N-Ethyl-carbonyl-N-ethyl-sulfonyl-amino, N-Cycloalkylcarbonyl-N-alkylsulfonyl-amino, insbesondere N-Cyclopropyl-carbonyl-N-methylsulfonyl-amino, N-1-Methylcycloprop-1-yl-carbonyl-N-methylsulfonyl-amino, N-Cyclobutyl-N-methylsulfonylamino, Alkylaminocarbonylamino, insbesondere N-Methylaminocarbonylamino, N-Ethylaminoicarbonylamino, N,N-Dialkylaminocarbonylamino, insbesondere N,N-dimethylaminocarbonylamino, N-Alkylaminosulfonylamino, insbesondere N-Methylaminosulfonylamino, N,N-Dialkylaminosulfonylamino, insbesondere N,N-Dimethylaminosulfonylamino, substituiert sein können, und

wenn X für NH oder NMe steht,

R^2 weiterhin für CO- R' oder CS- R' steht,

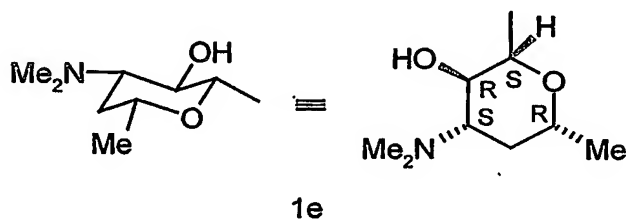
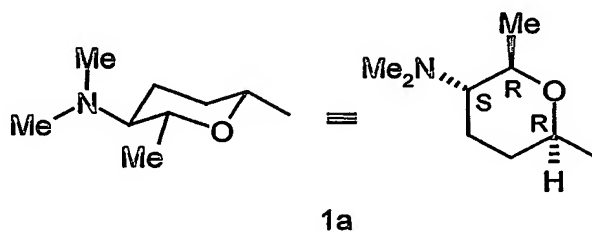
worin

R' für Amino, Arylamino, insbesondere Trifluormethoxyphenylamino, Trifluormethylphenylamino, Chlorphenylamino, Hetarylamino, insbesondere Brompyridylamino, Trifluormethylpyridylamino steht.

4. Verbindungen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass

X für O steht,

R¹ für Wasserstoff oder für einen Amino-Zucker der Formel 1a oder 1e steht



R² für Benzyl, 1-Phenyl-ethyl, Hetarylmethyl, insbesondere Pyridylmethyl, Pyridazinylmethyl, Thiazolylmethyl, Pyrazolylmethyl, Isoxazolylmethyl, Imidazolylmethyl, Dihydro-dioxazinylmethyl, 1-Pyridylethyl, 1-Thiazolyethyl, 1-Dihydro-dioxazinyethyl steht, die jeweils gegebenenfalls durch Reste aus der Reihe Wasserstoff, Methyl, tert-Butyl, Trifluormethyl, Brom, Chlor, Fluor, Methoxy, Trifluormethoxy, Nitro, Amino, Methylamino, Ethylamino, N-Methoxycarbonylamino, N-Ethoxycarbonylamino, N-Propyloxycarbonyl-amino, N-Isopropyloxycarbonyl-amino, N-tert-Butyloxycarbonylamino, N-Propylenoxycarbonylamino, N-Methylsulfonylamino, N-Ethylsulfonyl-amino, N-Methoxycarbonyl-N-methyl-amino, N-Ethoxycarbonyl-N-methyl-amino, N-Isopropyloxycarbonyl-N-methyl-amino, N-tert-Butyloxycarbonyl-N-methyl-amino, N-Propylenoxy-

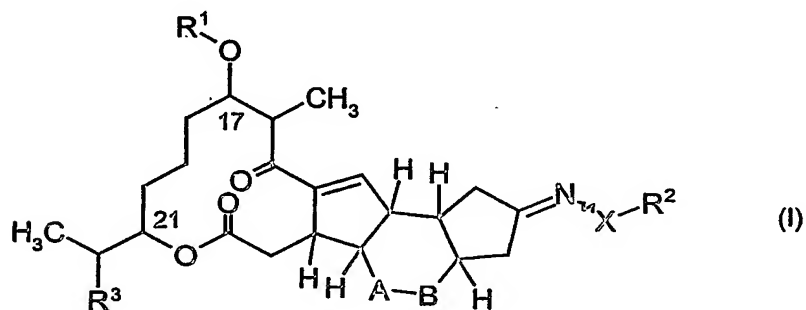
- 168 -

carbonyl-N-methylamino, N-Cyclopropyl-carbonylamino, N-1-Methylcycloprop-1-yl-carbonyl-N-amino, N-Methoxy-carbonyl-N-methylsulfonyl-amino, N-Methoxycarbonyl-N-ethyl-sulfonylamino, N-Isobutyloxycarbonyl-N-methyl-sulfonyl-amino, N-tert-Butyloxycarbonyl-N-methylsulfonyl-amino, N-tert-Butyloxycarbonyl-N-methylsulfonyl-amino, N-Propylenoxycarbonyl-N-methylsulfonyl-amino, N-Cyclopropylcarbonyl-N-methyl-sulfonyl-amino, N-1-Methylcycloprop-1-yl-carbonyl-N-methyl-sulfonyl-amino, N,N-Dialkylaminocarbonylamino, N-Methylaminosulfonylamino, N,N-Dialkylaminosulfonylamino, substituiert sein können.

5. Verbindungen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass

A-B für eine der folgenden Gruppen steht: -HC=CH- oder -H₂C-CH₂- steht.

6. Verfahren zum Herstellen einer Verbindung der allgemeinen Formel (I),



und deren Salze,

in welcher

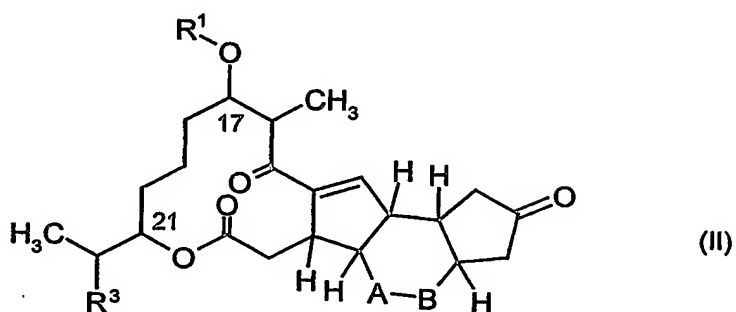
- 169 -

R^1 , R^2 , R^3 , X und A-B die in einem der Ansprüche 1 bis 5 angegebenen Bedeutungen besitzen,

dadurch gekennzeichnet, dass man

5

Verbindungen der allgemeinen Formel (II)



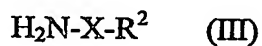
10

in welcher

R^1 , R^3 und A-B die oben angegebenen Bedeutungen besitzen,

mit Aminoverbindungen der allgemeinen Formel (III)

15



in welcher

R^2 und X die oben angegebenen Bedeutungen besitzen,

20

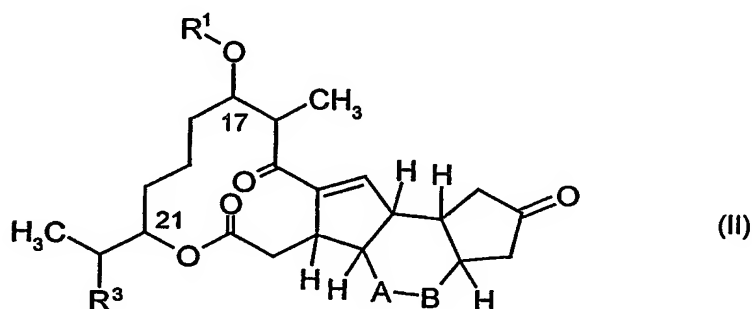
in Gegenwart eines basischen Hilfsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt.

7. Mittel zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen enthaltend eine oder mehrere Verbindungen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5.

25

- 170 -

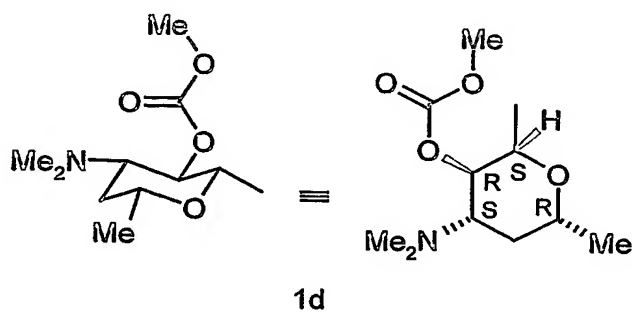
8. Verwendung von Verbindungen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5 zum Bekämpfen von tierischen Schädlingen.
- 5 9. Verfahren zum Herstellen von Schädlingsbekämpfungsmittel, dadurch gekennzeichnet, dass man eine oder mehrere Verbindungen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5 mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Substanzen vermischt.
- 10 10. Verbindungen der allgemeinen Formel (II)



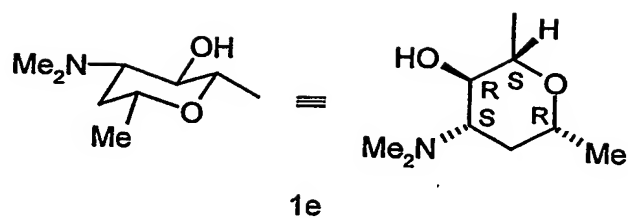
in welcher

15

R^1 für einen Amino-Zucker der Formel 1d oder 1e steht



- 171 -

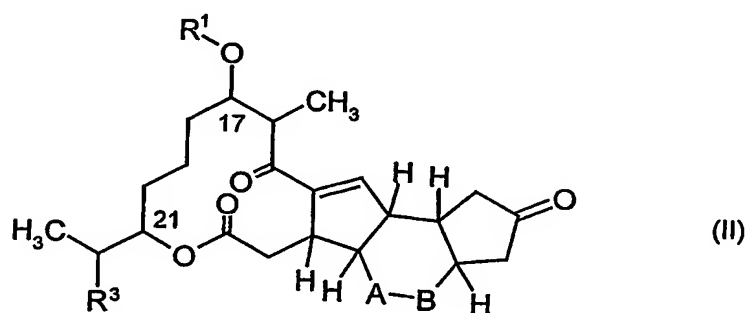


und

R^3 und A-B die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen besitzen.

5

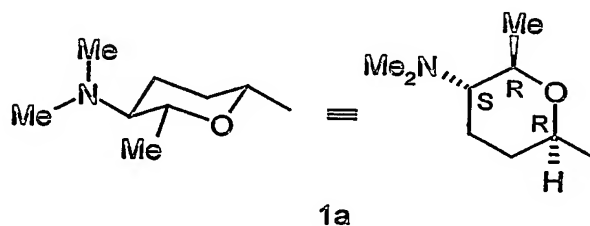
11. Verbindungen der allgemeinen Formel (II)



10

in welcher

R^1 für einen Amino-Zucker der Formel 1a steht



15

R^3 für Wasserstoff oder Hydroxy steht, und

- 172 -

A-B für eine der folgenden Gruppen steht: $\text{-HC=C(CH}_3\text{)-}$, $\text{-H}_2\text{C-CH}_2\text{-}$ oder $\text{-H}_2\text{C-CH(CH}_3\text{)-}$.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/000058

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C07H17/08 C12P19/62 C07D407/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C07H C12P C07D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

CHEM ABS Data, EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 97/00265 A (DOWELANCO, USA) 3 January 1997 (1997-01-03) cited in the application claims 1-17	1-11
A	DE 101 21 313 A (BAYER A.-G., GERMANY) 2 October 2002 (2002-10-02) claim 1	1-11
A	US 6 001 981 A (DEAMICIS, CARL VINCENT ET AL) 14 December 1999 (1999-12-14) cited in the application claims 1-16	1-11
P,A	WO 03/010155 A (BAYER CROPSCIENCE AG, GERMANY) 6 February 2003 (2003-02-06) claim 11	1-11

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- * & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 April 2004

Date of mailing of the international search report

07/05/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Wolf, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/000058

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9700265	A	03-01-1997	AU 711185 B2	07-10-1999
			AU 6177196 A	15-01-1997
			BR 9608380 A	05-01-1999
			CN 1191541 A , B	26-08-1998
			DE 69622564 D1	29-08-2002
			DE 69622564 T2	07-11-2002
			EP 0837870 A1	29-04-1998
			ES 2179202 T3	16-01-2003
			JP 11506117 T	02-06-1999
			TW 487559 B	21-05-2002
			WO 9700265 A1	03-01-1997
DE 10121313	A	02-10-2002	DE 10121313 A1	02-10-2002
			WO 02079184 A1	10-10-2002
			EP 1373245 A1	02-01-2004
US 6001981	A	14-12-1999	TW 487559 B	21-05-2002
WO 03010155 5	A	04-01-2001	WO 0101555 A1	04-01-2001
			EP 1143604 A1	10-10-2001
			JP 3421020 B2	30-06-2003
			US 2001028572 A1	11-10-2001

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/000058

A. KLASSTIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C07H17/08 C12P19/62 C07D407/12

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C07H C12P C07D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

CHEM ABS Data, EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 97/00265 A (DOWELANCO, USA) 3. Januar 1997 (1997-01-03) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1-17	1-11
A	DE 101 21 313 A (BAYER A.-G., GERMANY) 2. Oktober 2002 (2002-10-02) Anspruch 1	1-11
A	US 6 001 981 A (DEAMICIS, CARL VINCENT ET AL) 14. Dezember 1999 (1999-12-14) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1-16	1-11
P, A	WO 03/010155 A (BAYER CROPSCIENCE AG, GERMANY) 6. Februar 2003 (2003-02-06) Anspruch 11	1-11

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

23. April 2004

Absenddatum des Internationalen Recherchenberichts

07/05/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Wolf, C

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/000058

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9700265	A	03-01-1997	AU 711185 B2	07-10-1999
			AU 6177196 A	15-01-1997
			BR 9608380 A	05-01-1999
			CN 1191541 A , B	26-08-1998
			DE 69622564 D1	29-08-2002
			DE 69622564 T2	07-11-2002
			EP 0837870 A1	29-04-1998
			ES 2179202 T3	16-01-2003
			JP 11506117 T	02-06-1999
			TW 487559 B	21-05-2002
			WO 9700265 A1	03-01-1997
DE 10121313	A	02-10-2002	DE 10121313 A1	02-10-2002
			WO 02079184 A1	10-10-2002
			EP 1373245 A1	02-01-2004
US 6001981	A	14-12-1999	TW 487559 B	21-05-2002
WO 03010155 5	A	04-01-2001	WO 0101555 A1	04-01-2001
			EP 1143604 A1	10-10-2001
			JP 3421020 B2	30-06-2003
			US 2001028572 A1	11-10-2001